DIE SPONTANE ELEKTRONENEMISSION GLÜHENDER METALLE UND DAS GLÜHELEKTRISCHE ELEMENT

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT ZU GÖTTINGEN

VORGELEGT

VON

WILHELM SCHLICHTER
AUS ETTLINGEN

ACAD
LUGD. BAT
BIBL

GÖTTINGEN 1915

LEIPZIG
JOHANN AMBROSIUS BARTH
1915

Von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung angenommen.
Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1914.
Referent: Herr Prof. Dr. H. Th. Simon.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 340

MEINER MUTTER

IN HOHER VEREHRUNG UND DANKBARKEIT

ZUGEEIGNET

Inhaltsverzeichnis.

Erster Abschnitt. Seite

Einleitung 9

I. Die Aufgabe. 9

II. Verhältnis der Arbeit zu den bisherigen Untersuchungen 10

A. Spontane und erzwungene Wirkungsweise des Glühelementes. — Der spontane Kurzschlußstrom 10

B. Problemstellung 12

C. Unter welchen Bedingungen können sämtliche von der Glühelektrode emittierten Elektronen die Gegenelektrode spontan erreichen und in dieselbe eintreten? 13

D. Die Glühelektrode nach Erfüllung der genannten Bedingungen 16

1. Verhalten der völlig reinen Elektrode 16

2. Verhalten der nicht reinen Elektrode 17

E. Notwendigkeit einer besonderen Untersuchung über die spontane Elektronenemission 18

Zweiter Abschnitt.

Untersuchungen über die spontane glühelektrische Emission . . . 19

I. Die Versuchsanordnung. 19

A. Heizung durch Bestrahlung 19

B. Indirekte elektrische Heizung 19

C. Der ältere Apparat 21

D. Störungen durch den Heizstrom 21

E. Der neue Apparat 22

F. Die Zuleitungen 23

G. Die geometrischen Verhältnisse 23

H. Das Vakuum 24

I. Schaltungsschema und Meßtechnik 25

II. Die Versuche an Platin 26

A. Anteil der positiven Emission im spontanen Kurzschlußstrom 26

B. Ein Kriterium für die Reinheit der Glühelektrode 32

C. Die Abhängigkeit des spontanen Kurzschlußstromes von der Glühtemperatur. — Spontane Temperaturcharakteristik . 35

Seite

1. Der allgemeine Charakter 35
   a) Einleitende Bemerkungen 35
   b) Beispiel 36
   c) Das Emissionsgesetz und die graphische Ermittlung der glühelektrischen Konstanten 37
2. Die spontane Temperaturcharakteristik unter reinen Verhältnissen 40
   a) Die Versuche selbst 40
   b) Auswerteverfahren 44
   c) Genauigkeitsgrenzen der reinen Endwerte 47
3. Die spontane Temperaturcharakteristik unter nicht reinen Verhältnissen 48
   a) Allgemeines 48
   b) Die noch neue Elektrode 49
   c) Künstliche Beeinflussung durch Zulassung von Luft . 51
   d) Rückfall 53
   e) Die mit Salpetersäure behandelte Elektrode 53

D. Diskussion und Zusammenfassung 54
1. Geltung der thermodynamischen Ableitung des Emissionsgesetzes für die unreine Elektrode 54
2. Okklusion und Adsorption von Gasen 55
3. Zustand bei starker positiver Emission 58
4. Der reine Endzustand 60
5. Vergleich der spontanen Konstanten mit denen der Sättigungsstrommethode 62
6. Zusammenstellung der verschiedenen Zustände 63

III. Versuche mit Nickel 64
A. Versuchsbedingungen 64
B. Die positive Emission 65
C. Das Verhältnis vom spontanen Strom zum Sättigungsstrom 65
D. Die Temperaturcharakteristiken des spontanen und des gesättigten Stromes 66
E. Die Endwerte der spontanen Temperaturcharakteristik . . . 67
F. Versuche mit Wasserstoff 68
G. Reaktion auf Schwingungen 69
H. Diskussion 69

Dritter Abschnitt.

Das glühelektrische Element 72
I. Einleitung 72
II. Das einfache Glühelement bei Entnahme elektrischer Arbeit 73

Seite

A. Arbeitsbedingungen 73
1. Allgemeines Schema 73
2. Das Zustandekommen der Energieumsetzung 74
B. Die Arbeitscharakteristik 74
1. Definition 74
2. Berechnung aus der Richardsonschen Geschwindigkeitsverteilung 75
C. Die Versuche 77
1. Graphische Darstellungen 77
2. Versuche an Platin 79
a) Versuche mit dem älteren Apparat 79
b) Versuche mit dem neuen Apparat 80
3. Versuche an Nickel 84
4. Zusammenfassung 84
D. Die vom Glühelement insgesamt erzeugte elektrische Leistung 85

III. Die Energetik des einfachen Glühelementes 86
A. Der thermodynamische Kreisprozeß 86
B. Der gesamte Umsetzungsprozeß mit Berücksichtigung der Wärmeleitung und Wärmestrahlung 91
1. Definition des praktischen Nutzeffektes 91
2. Die äußere Leistung L_a 91
3. Die gesamte dem Element zugeführte Wärmemenge . . 91
a) Die für den thermodynamischen Kreisprozeß aufzuwendende Wärmemenge Q_t 92
b) Berechnung der inneren Wärmeleitung Q_i 92
c) Berechnung der äußeren Wärmeleitung Q_a 93
d) Berechnung des Strahlungsverlustes Q_s 94
e) Zusammenstellung 94
f) Größenordnung des praktischen Nutzeffektes 94
C. Der ohne Berücksichtigung des Strahlungsverlustes sich ergebende Nutzeffekt 95

Schluß 97

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0097

Erster Abschnitt.

Einleitung.

I. Die Aufgabe.

Unter dem Namen „glühelektrische Erscheinungen" sind seit einer Anzahl von Jahren physikalische Vorgänge bekannt, die sich im wesentlichen darin äußern, daß im Vakuum glühende Körper, insbesondere Metalle, die Fähigkeit zeigen, elektrisch geladene Teilchen auszusenden, die man auch ohne Zuhilfenahme eines befördernden Feldes auf einer kühler gehaltenen, gegenübergestellten Elektrode auffangen und in einem äußeren Kreis als Strom messen kann.

Während die anfänglich besonders bei tiefen Temperaturen und weniger gutem Vakuum auftretende *positive* Emission verhältnismäßig rasch mit der Zeit abklingt, bietet die meist erst bei höheren Glühtemperaturen und gutem Vakuum zu beobachtende *negative* Emission das Bild einer zeitlich einigermaßen konstanten und auch sonst wohl definierten Erscheinung. Die Träger der positiven Entladung sind positive Ionen; die nach Abklingen der positiven allein übrigbleibende negative Emission dagegen besteht aus reinen Elektronen. Diese verlassen nach Art eines Verdampfungsprozesses das — nach Auffassung der Elektronentheorie der metallischen Leitung — an freien Leitungselektronen reiche Metall in einer durch die Natur des Metalles und die Temperatur bestimmten gesetzmäßigen Weise.[1])

Die von dem glühenden Metall ausgehenden Elektronen laden die ihnen gegenübergestellte kühlere Elektrode negativ, während die Glühelektrode selbst durch den Verlust negativer Elektronen positiv wird; es entsteht zwischen beiden eine Potentialdifferenz.

Verbindet man die heiße und die kalte Elektrode durch

1) O. W. Richardson, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, I. 1904.

eine äußere Leitungsbahn, so stellt die Anordnung in bezug auf diese ein Element dar, welches dauernd Energie an die Leitungsbahn abgibt.

Diese Energie entstammt durch Vermittlung des Elektronenverdampfungsprozesses der Wärmequelle, welche die Temperaturdifferenz der Elektroden aufrecht erhält. Prinzipiell ist hier also eine Möglichkeit gegeben, Wärmeenergie direkt in elektrische Energie zu verwandeln. Im Hinblick darauf, daß eine *rationelle* Methode dieser Art von großer technischer Bedeutung sein würde, veranlaßte mich Herr Prof. H. Th. Simon, die Möglichkeit und die Arbeitsweise eines solchen „Glühelementes" experimentell und theoretisch zu untersuchen.

II. Verhältnis der Arbeit zu den bisherigen Untersuchungen.

A. Spontane und erzwungene Wirkungsweise des Glühelementes. — Der spontane Kurzschlußstrom.

In Anbetracht der großen Zahl von experimentellen Untersuchungen, die zurzeit über glühelektrische Erscheinungen vorliegen, mochte es zunächst scheinen, als ob die gestellte Aufgabe im unmittelbaren Anschluß an diese in Angriff genommen werden könnte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Allerdings sind eine Reihe wichtiger Resultate der bisherigen Forschung auch für diese Arbeit als von grundlegender Bedeutung erkannt und verwertet worden. Im übrigen aber erwies es sich als notwendig, die Untersuchungsmethode dem Ziel der Arbeit entsprechend wenigstens in einem Punkte neu zu orientieren.

Die Untersuchung der glühelektrischen Erscheinungen pflegt nämlich im allgemeinen in folgender Weise vorgenommen zu werden. Man schaltet, wie es Fig. 1a [1]) schematisch zeigt, in den aus Glühelektrode, Vakuum, kalter Elektrode und Galvanometer gebildeten Stromkreis eine regulierbare elektromotorische Kraft von solcher Richtung ein, daß sie die an der Glühelektrode erzeugten Elektronen befördert. Man erhält dann als Funktion dieser elektromotorischen Kraft einen

1) Um die Verhältnisse vorläufig nicht unnötig zu komplizieren, ist dabei angenommen, daß die Elektrode nicht wie sonst üblich elektrisch, sondern durch Einstrahlung geheizt wird.

Strom, der schließlich in bekannter Weise dem Grenzwert der Sättigung zustrebt. Da die Sättigung dadurch bedingt ist, daß das Hilfsfeld ebenso viele Elektronen wegführt, als in derselben Zeit erzeugt werden, so dient der Sättigungsstrom als ein Maß für die an der Glühelektrode in der Zeiteinheit *unter diesen Bedingungen* erzeugten Elektronen.

Diese nach der Methode der Sättigung ausgeführten Untersuchungen aber stehen, wie man leicht einsieht, schon deshalb außerhalb unseres Problems, weil das Glühelement hier, vom energetischen Standpunkt aus betrachtet, lediglich die Rolle eines Verbrauchers von Energie spielt. Der in diesem Kreis fließende glühelektrische Strom steht unter dem Zwang der eingefügten Hilfsspannung; wir wollen ihn deshalb einen *erzwungenen Strom* nennen, und allgemein in diesem Fall von einer *erzwungenen Wirkungsweise* des Glühelementes sprechen.

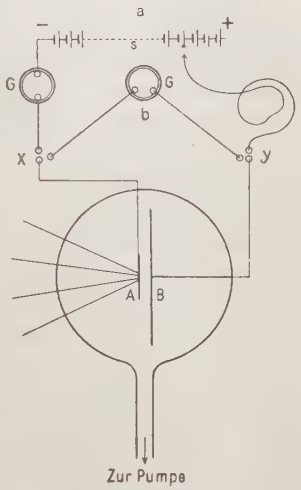

Fig. 1a u. 1b.
G = Galvanometer
S = Regulierbare E.M.K.
A = Glühelektrode
B = Gegenelektrode
a = erzwungen
b = spontan (kurzgeschlossen).

Als Generator, im Sinne unserer Aufgabe, kann das Element nur dann wirken, wenn die Elektronen ohne jede äußere Unterstützung die kühlere Gegenelektrode erreichen, diese aufladen und unter der Wirkung der so selbst geschaffenen Potentialdifferenz durch den äußeren Kreis zur Glühelektrode zurückströmen. Den einfachsten Fall dieser Art zeigt Fig. 1b. Sie ergibt sich aus Fig. 1a lediglich dadurch, daß wir die Hilfsspannung gänzlich fortlassen und von den Enden der Elektrodenzuführungen unmittelbar zu den Klemmen des Meßgalvanometers gehen. Setzen wir dabei bis auf weiteres voraus — was bei der Sättigungsstrommethode nicht notwendig ist —, daß sowohl die beiden Elektroden, als auch ihre Zuleitungen bis zu den auf Zimmertemperatur befindlichen Punkten X und Y aus einem und demselben Material bestehen, so sind in diesem Kreis keinerlei besondere Spannungen

mehr wirksam. (Von den sehr kleinen, durch den Thomsoneffekt bedingten Potentialdifferenzen längs der Zuführungen können wir, da diese selbst bei Temperaturdifferenzen von 1000^0 nur etwa $^1/_{100}$ Volt betragen, absehen.)

In diesem Falle arbeitet also das Glühelement vollkommen aus sich selbst heraus. Wir wollen deshalb von einer *spontanen Wirkungsweise* des Glühelementes sprechen und die in einem solchen Kreis fließenden Ströme *spontane Ströme* nennen.

Diese spontane Wirkungsweise ist es, der sich im Gegensatz zur bisherigen Forschung unser eigentliches Interesse zuzuwenden hat. Wir knüpfen zunächst an die Schaltung 1b eine Bemerkung an. Der in diesem Kreis fließende spontane Strom hat gegenüber denjenigen erst später zu behandelnden Fällen, wo erhebliche Widerstände in den Kreis eingeschaltet werden, folgende speziellere Bedeutung. Der aus den Zuleitungen zu den Elektroden und dem Meßgalvanometer bestehende gesamte Widerstand w gibt zusammen mit dem sehr kleinen glühelektrischen Strom i_0 ein Ohmsches Spannungsgefälle $i_0 w$, das stets kleiner als $^1/_{1000}$ Volt gehalten werden kann. Da diese Spannung zugleich die Potentialdifferenz der beiden Elektroden darstellt, verhält sich bei dieser Schaltung, wie aus späteren Überlegungen genauer hervorgehen wird, das Glühelement praktisch genau so, als ob es völlig kurz geschlossen wäre. Wir nennen deshalb den bei der Anordnung 1b beobachteten spontanen Strom i_0 spezieller den *spontanen Kurzschlußstrom* des Elements. Er stellt die eigentliche Fundamentalgröße unseres Glühelementes dar, und unsere Untersuchungen werden demgemäß von ihm ausgehen müssen.

B. Problemstellung.

Der soeben eingeführte spontane Kurzschlußstrom pflegt im allgemeinen nicht besonders untersucht zu werden. Er erscheint lediglich als der Spezialfall, in dem die eingefügte Hilfsspannung den Wert 0 hat. Gleichwohl kann man aus denjenigen Versuchen, die sich mit der Abhängigkeit des glühelektrischen Stromes von der eingefügten Hilfsspannung beschäftigen, erkennen, daß der beim Einschalten der Hilfsspannung erzwungene Strom stets größer ausfällt, als der spontane Kurzschlußstrom. Der spontane Kurzschlußstrom ist also auch stets viel kleiner als der zugehörige Sättigungs-

strom. Dies gilt nicht nur etwa für eine erstmalig geglühte Elektrode, bei der man noch mit einer erheblichen positiven Emission zu rechnen hat, sondern auch, wenn nach öfterem Ausglühen die Elektronenemission allein vorhanden ist.

Unter der befördernden Wirkung einer Hilfsspannung fließen demnach stets mehr Elektronen als unter spontanen Bedingungen.

Angesichts dieser allgemeinen Erfahrung erhob sich für uns die grundlegende Frage: Ist dieser Unterschied zwischen der spontanen und der erzwungenen Wirkung lediglich darauf zurückzuführen, daß spontan zwar ebenso viele Elektronen aus der Glühelektrode austreten, wie unter der Wirkung der Hilfsspannung, aber zum Teil durch Bedingungen *zwischen den Elektroden* verloren gehen und erst durch die Hilfsspannung auf die Strombahn gezwungen werden, oder aber werden unter der Wirkung der Hilfsspannung auch *an sich mehr Elektronen emittiert*, als ohne eine solche spontan aus der Glühelektrode austreten.

Im ersteren Falle ist der Unterschied zwischen spontaner und erzwungener Wirkung ein mehr formaler. Es werden gewisse Forderungen an die Versuchsbedingungen, insbesondere hinsichtlich der geometrischen Verhältnisse, des Vakuums u. dgl. zu stellen sein, um zu ermöglichen, daß alle diejenigen Elektronen, die sonst erst erzwungen fließen, auch schon spontan die Gegenelektrode erreichen und in dieselbe eintreten. Im zweiten Falle aber würde die Verschiedenheit der Zahl der austretenden Elektronen auf eine Verschiedenheit des Austrittsvorganges selbst hinweisen. Wir hätten dann in viel mehr prinzipieller Weise zwischen einer Elektronenemission unter spontanen Bedingungen und einer solchen bei Sättigung zu unterscheiden.

C. Unter welchen Bedingungen können sämtliche von der Glühelektrode emittierten Elektronen die Gegenelektrode spontan erreichen und in dieselbe eintreten?

Zur Klärung der zuletzt aufgeworfenen Frage ist es nötig, erst diejenigen Bedingungen zu besprechen, die dahin wirken, daß nicht alle aus der Glühelektrode austretenden Elektronen die Gegenelektrode erreichen und von ihr aufgenommen werden. Es handelt sich dabei in erster Linie um folgende Punkte:

1. Sollen alle emittierten Elektronen die Gegenelektrode erreichen können, so müssen die *geometrischen Bedingungen* solche sein, daß die Gegenelektrode möglichst die ganze wirksame Winkelöffnung der Glühelektrode besetzt hält, so daß keine, oder nur vernachlässigenswert wenig Elektronen, von der Glühelektrode ausgehend, an der Gegenelektrode vorbeifliegen können.

2. Das *Vakuum* muß so gut sein, daß ein Elektron auf seiner geradlinigen Bahn von der Glühelektrode zur Gegenelektrode nicht mehr von Molekülen aufgehalten werden kann, d. h. daß seine freie Weglänge durch die Molekülschar groß ist gegen den von ihm zurückzulegenden Weg. Da sich die emittierten Elektronen nach den Richardsonschen Versuchen über ihre Geschwindigkeitsverteilung[1]) wie ein ideales Gas von der Temperatur der Glühelektrode verhalten, so berechnet sich, wenn man die Elektronen im Vergleich mit den Molekülen als punktförmig betrachten darf, ihre mittlere freie Weglänge durch ein materielles Gas hindurch nach den Prinzipien der kinetischen Gastheorie als $^1/_4$ der freien Weglänge, die den Molekülen des materiellen Gases bei der betreffenden Temperatur unter sich zukommt.[2])

Berechnet man danach die mittlere freie Weglänge von Elektronen, die sich als ein ideales Gas von Zimmertemperatur in Luft von Zimmertemperatur bewegen, so ergibt sich folgende Tabelle:

Tabelle I.

Luftdruck p	Mittl. fr. Weglänge der Elektronen d. d. Molek.
1 mm Hg	0,03 cm
0,1 „ „	0,3 „
0,01 „ „	3 „
0,001 „ „	30 „
0,0001 „ „	300 „

Für die gleichen Drucke höherer Temperatur werden diese freien Weglängen noch größer. Doch wollen wir die angegebenen Zahlen auch für die Weglänge der glühelektrisch

1) O. W. Richardson, Phil. Mag. **16.** p. 353 u. 890. 1908.
2) G. Jäger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie.

emittierten Elektronen durch das zwischen den Elektroden befindliche Gas von höherer Temperatur als untere Grenzwerte beibehalten.

Wie man aus dieser Tabelle sieht, hat man bei dem üblichen Elektrodenabstand von etwa 5 mm schon bei einem Vakuum von $p = 0{,}01$ mm Hg nicht mehr zu befürchten, daß Elektronen von Molekülen aufgehalten werden. Ein solches Vakuum ist aber bekanntlich leicht zu erreichen und auch bei den meisten bisherigen Versuchen vorhanden.

3. Eine dritte Ursache, die in vielen Fällen für den Unterschied zwischen spontanem Kurzschlußstrom und Sättigungsstrom verantwortlich gemacht werden muß, ist die beinahe ausnahmslos bei den glühelektrischen Versuchen angewendete direkte elektrische Heizung. Die meist in Form eines Drahtes oder eines schmalen dünnen Streifens vorliegende Glühelektrode wird dabei von einem starken, elektrischen Heizstrom durchflossen, der längs der Elektrode ein nicht unbeträchtliches Spannungsgefälle hervorruft. Abgesehen davon, daß es unter diesen Umständen schwer hält, das mittlere Potential der Glühelektrode immer gleich dem der Gegenelektrode zu halten und so den spontanen Fall zu realisieren, verursacht das durch das Spannungsgefälle längs der Glühelektrode vorhandene Feld eine Ablenkung der verhältnismäßig langsamen Elektronen, also eine Krümmung der Flugbahnen, die die emittierten Elektronen zum Teil wieder nach mehr positiven Teilen der Glühelektrode zurückführen kann.

Schaltet man unter diesen Umständen die befördernde Spannung ein, so wird das zwischen den Elektroden geschaffene Hilfsfeld dahin wirken, daß auch diese durch das Ohmsche Spannungsgefälle des Heizstromes abgelenkten Elektronen der Gegenelektrode zugeführt werden; der erzwungene Strom muß also größer werden als der spontane.

Wie man sieht, verliert im Falle der direkten elektrischen Heizung überdies der spontane Strom seine sonst wohldefinierte Bedeutung, da er ja von der zufälligen Stärke des Heizstromes und dem Widerstand der Glühelektrode abhängig wird. Dieser Umstand und die Schwierigkeit, die direkte elektrische Heizung ganz zu entbehren, mag es mit sich gebracht haben, daß man sich beinahe von selbst auf die Sättigungsstrommethode hingewiesen sah, und die an sich natürlichere, spontane Methode nicht ausgebildet wurde.

4. Nehmen wir nun aber an, die Bedingungen, die wir soeben an die geometrischen Verhältnisse und an das Vakuum gestellt haben, seien erfüllt, und wir heizten die Glühelektrode nicht direkt elektrisch, sondern rein thermisch, etwa durch Einstrahlung von Wärmestrahlen, wie es in den Figg. 1a und 1b vorausgesetzt wurde, so ist zu erwarten, daß alle spontan aus der Glühelektrode austretenden Elektronen auch spontan die Gegenelektrode *erreichen*.

Sie werden dann auch in dieselbe eintreten, wenn man von einer Reflexion an der Metalloberfläche absehen darf. Über diesen Gegenstand liegen auf glühelektrischem Gebiete keinerlei Untersuchungen vor. Aber auch auf lichtelektrischem Gebiete scheint die Frage noch nicht genügend geklärt zu sein.[1]) Der Beobachtung Hulls[2]), daß die lichtelektrisch emittierten Elektronen an Silberplatten zu weniger als 1 Proz. reflektiert werden, stehen Untersuchungen Baeyers[3]) gegenüber, die für das Vorhandensein einer Reflexion langsamer Elektronen an Metallen gedeutet werden können. Wir müssen daher die Entscheidung über die Frage, ob für die glühelektrisch emittierten Elektronen eine solche Reflexion besteht, späteren Ausführungen dieser Arbeit[4]) vorbehalten und solange die stets bei den glühelektrischen Untersuchungen stillschweigend gemachte Annahme, eine solche Reflexion finde nicht statt, übernehmen.

Wir setzen also voraus, daß nach Erfüllung der unter 1—3 genannten Bedingungen die spontan emittierten Elektronen *nicht nur* sämtliche die Gegenelektrode *erreichen*, *sondern auch* von ihr *aufgenommen werden* und somit sämtliche im spontanen Kurzschlußstrom gemessen werden.

D. Die Glühelektrode nach Erfüllung der genannten Bedingungen.

1. Verhalten der völlig reinen Elektrode.

Wenn also nach Erfüllung der genannten Bedingungen durch Einfügen einer Hilfsspannung der glühelektrische Strom verstärkt wird, so kann man dies nur so verstehen, daß unter

1) P. Lenard. Ann. d. Phys. **40.** p. 424ff. 1912.
2) A. W. Hull, Beibl. z. Ann. d. Phys. **37.** p. 979. 1913.
3) O. v. Baeyer, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **10.** p. 96 u. 953. 1908.
4) Vgl. Anmerkung auf p. 41.

der Wirkung des zwischen den Elektroden vorhandenen Feldes mehr Elektronen als unter spontanen Bedingungen *emittiert werden.*

Dies ist aber für eine vollkommen metallisch reine Glühelektrode unmöglich. Denn die Zahl der austretenden Elektronen ist völlig bestimmt durch den Elektronenmechanismus im Innern des Metalles und unabhängig von dem erst jenseits der Metalloberfläche beginnenden Feld. Die elektrischen Kräfte aber, die durch ein solches Hilfsfeld in der Oberfläche der Glühelektrode selbst hervorgerufen werden, sind selbst bei Hilfsspannungen von mehreren 100 Volt immer noch verschwindend klein gegen diejenigen, welche die Elektronen auf der Glühelektrode zurückhalten. Diese letzteren sind zu berechnen aus der Austrittsarbeit, die die Elektronen beim Verlassen des Metalles zu leisten haben und die nach der allgemeinen Erfahrung einer elektrischen Arbeit gegen eine in der Oberfläche vorhandene Potentialdifferenz von mehreren Volt entspricht. Diese Potentialdifferenz ist innerhalb einer Schicht von molekularen Dimensionen wirksam und stellt so ein außerordentlich starkes, nach dem Metallinneren zurückziehendes Feld dar.

Wir kommen also zu folgender wichtiger Erkenntnis. Für eine metallisch tadellos reine Glühelektrode müßte unter den genannten Bedingungen zu erwarten sein, daß die Zahl der emittierten Elektronen von dem zwischen den Elektroden vorhandenen Hilfsfeld unabhängig ist. Der spontane Kurzschlußstrom müßte gegen Einschalten von Hilfsspannungen gänzlich unempfindlich sein; spontaner Kurzschlußstrom und Sättigungsstrom würden identisch, ihr Verhältnis gleich 1.

2. Verhalten der nicht reinen Elektrode.

Es ist von verschiedenen Seiten, in neuerer Zeit mit immer größerem Nachdruck, darauf hingewiesen worden, daß selbst eine lange ausgeglühte Elektrode keineswegs in so weitgehendem Maße, wie soeben vorausgesetzt, als metallisch rein angesehen werden kann. Man hat im allgemeinen damit zu rechnen, daß in die Oberfläche des Metalles eine wenig definierte Schicht von adsorbierten Gasen u. dgl. gleichsam eingewoben ist, die von wechselnder und zufälliger Zusammensetzung das glühelektrische Phänomen in äußerst unsteter Weise zu be-

einflussen imstande ist. Ist diese Schicht vorhanden, so muß sie eine Brücke zwischen dem reinen Elektrodenmetall und dem Vakuum bilden und so die vorhin vorausgesetzte scharfe Grenze zwischen dem Metall und dem Vakuum verwischen.

Wir wollen in diesem Falle nicht den reinen Metallkörper selbst, sondern das ganze aus diesem und der in ihn eingewobenen Schicht von Verunreinigungen bestehende Gebilde als die insgesamt wirksame Glühelektrode betrachten. In diesem Zustand stellt die Elektrode ein bedeutend komplizierteres System dar, als in rein metallischem Zustand. In der Regel wird beobachtet, daß die durch Verunreinigungen modifizierte Elektrode mehr Elektronen aussendet, als die metallisch reine. Andererseits hat man mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die in die Oberfläche eingewobene und derselben zum Teil vorgelagerte, adsorbierte Schicht die aus dem Metallinnern stammenden Elektronen aufnimmt und zurückhält.

Jedenfalls aber wird, wenn unter solchen Umständen eine Hilfsspannung eingefügt und so zwischen den Elektroden ein Feld geschaffen wird, dieses zum Teil in diese Schicht fallen, und sowohl die aus dem Metall stammenden und in der Schicht verfangenen, als auch die etwa in der Schicht selbst erzeugten Elektronen, in vermehrter Zahl in das freie Vakuum befördern.

Daraus ergibt sich allgemein: Die unreine Elektrode wird unter der Wirkung einer Hilfsspannung stets mehr Elektronen emittieren können, als unter spontanen Bedingungen.

E. Notwendigkeit einer besonderen Untersuchung über die spontane Elektronenemission.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß die hier besonders interessierende, durch den spontanen Kurzschlußstrom gemessene Emission nicht dieselbe Größe und auch nicht dieselbe Gesetzmäßigkeit zu zeigen braucht, wie die in der üblichen Weise durch den Sättigungsstrom gemessene; jener ideale Reinheitsgrad aber, in dem beide Erscheinungen identisch werden müßten, ist, wie die geringe Übereinstimmung der für ein bestimmtes Elektrodenmaterial erhaltenen Resultate zeigt, schwer erreichbar und sicher bei den bis jetzt vorliegenden Versuchen nur vereinzelt vorauszusetzen. Die nach der Sättigungsstrommethode durchgeführten Versuche können daher

nicht ohne weiteres Auskunft darüber geben, wie sich die entsprechenden Vorgänge unter spontanen Bedingungen abspielen würden.

Es ergab sich deshalb die Notwendigkeit, neue Versuche unter dem durch unser Thema vorgeschriebenen Gesichtspunkt der *spontanen* Elektronenemission in Angriff zu nehmen, um so die für die Behandlung des eigentlichen Themas unentbehrliche physikalische Grundlage zu schaffen.

Zweiter Abschnitt.

Untersuchungen über die spontane glühelektrische Emission.

I. Die Versuchsanordnung.

A. Heizung durch Bestrahlung.

Die Untersuchung der *spontanen* glühelektrischen Emission macht eine von dem bisherigen abweichende Versuchsanordnung notwendig. Es handelte sich vor allem darum, die allgemein angewendete direkte elektrische Heizung durch eine solche von rein thermischem Charakter zu ersetzen. Die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung ist praktisch wenig brauchbar und scheint bisher nur einmal, nämlich von H. Schneider[1]) zur Untersuchung der kinetischen Energie der von glühendem Kalziumoxyd ausgesandten Elektronen verwendet worden zu sein. Die von Schneider angegebene Temperatur von 800—900° C. ist auch nach meinen eigenen Versuchen die höchste, die sich bei dieser Anordnung mit Hilfe eines starken projizierten Lichtbogens erreichen läßt. Man erhält dann aber tatsächlich spontane glühelektrische Ströme, und man kann daher dieses Experiment als die reinste und einfachste Demonstration eines Glühelementes ansehen. Wegen der unsteten Arbeitsweise des mit hoher Stromstärke brennenden Lichtbogens ist jedoch diese Heizmethode für größere Untersuchungen nicht geeignet.

B. Indirekte elektrische Heizung.

Man kommt dem durch die Einstrahlung repräsentierten Ideal verhältnismäßig nahe, wenn man das Vakuumgefäß aus

1) H. Schneider, Berliner Dissertation.

Quarzglas herstellt und die auf der Vakuumseite der Quarzwand anliegende Glühelektrode durch die Quarzwand hindurch mit einem außen angebrachten gewöhnlichen elektrischen Wider-

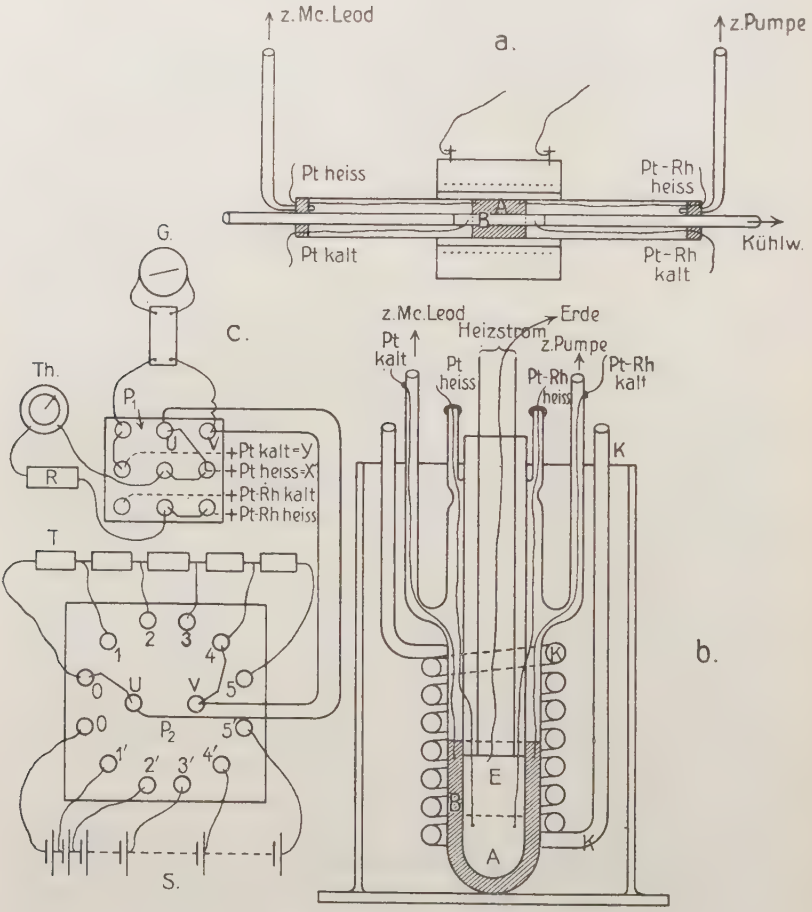

Fig. 2a, b, c.

standsofen heizt. Nach diesem Prinzip wurden zwei Apparate gebaut. Der ältere Typ ist in Fig. 2a, der neuere in Fig. 2b veranschaulicht. Beide Apparate wurden zunächst mit Platinelektroden ausgestattet und sollen der Einfachheit halber unter dieser Voraussetzung beschrieben werden.

C. Der ältere Apparat.

Der ältere Apparat besteht aus 2 koaxialen Quarzröhren, deren an den Enden versiegelter Zwischenraum evakuiert werden kann. Die so gebildete Doppelröhre wird mit geringem Luftzwischenraum in der zylindrischen Höhlung eines elektrischen Ofens frei schwebend befestigt, so daß der mittlere Teil der äußeren Röhre in gleichmäßiger Glut gehalten werden kann.

Auf der inneren Seite der äußeren Röhre liegt die zu glühende Platinfläche *A* in Form eines geschlitzten Zylinders elastisch an; in der Figur schraffiert gezeichnet.

Der über dem mittleren Teil des engeren Quarzrohres wie eine Hülse übergeschobene Platinzylinder *B* bildet, ohne Berührung innerhalb *A* schwebend, die kühlere Gegenelektrode. *B* wird dadurch gekühlt, daß man durch die an den Enden etwas vorstehende engere Quarzröhre unmittelbar fließendes Wasser schickt.

D. Störungen durch den Heizstrom.

Diese ältere Konstruktion hat folgenden Nachteil. Durch die glühende Quarzwand, die heiße Luft und die glühende Schamottemasse des elektrischen Ofens besteht unvermeidlich eine verhältnismäßig gute elektrische Leitung zwischen der Glühelektrode *A* und dem Heizstromkreis. Bei der geringen Wärmeleitfähigkeit des Quarzes wird aber trotz Kühlung auch die Elektrode *B* durch die Zustrahlung von *A* oft bis zur Rotglut erhitzt und dadurch die anliegende Quarzmasse so warm, daß auch die Isolation zwischen der Elektrode *B* und dem Kühlwasser ungenügend werden kann. Ist dann einerseits der Heizstromkreis nicht erdungsfrei und anderseits die Kühlung der inneren Quarzröhre an die Wasserleitung angeschlossen, so kann sich eine vom Heizstrom stammende Abzweigspannung in den glühelektrischen Kreis eindrängen und je nach ihrem Richtungssinn den spontanen Strom schwächen oder verstärken.

Sind solche Störungen nicht vorhanden, so darf ein spontaner Strom seinen Wert nicht ändern, wenn man den Heizstrom kommutiert, und er darf im Momente des Ausschaltens

des Heizstromes nur langsam und stetig mit sinkender Glühtemperatur zurückgehen.

Lange Zeit hindurch arbeitete der ältere Apparat in dieser Beziehung völlig störungsfrei. Erst nach langem Gebrauch, vielleicht durch eine Änderung des Quarzglases, traten diese Störungen so stark in Erscheinung, daß die Versuche unbrauchbar wurden. In dieser Arbeit sind nur solche Versuchsreihen der älteren Apparatur verwendet worden, die weit vor Beginn dieser Störung liegen, und abgesehen von der ab und zu vorgenommenen Prüfung durch die genannten Kriterien auch schon in ihrem ganzen Charakter für völlige Störungsfreiheit sprechen.

E. Der neue Apparat.

Der in Fig. 2b gezeichnete neue Versuchsapparat besitzt gegenüber dem älteren Typ den großen Vorzug, daß die zu kühlende Elektrode *B* die äußere ist und dadurch eine ungeerdete Kühlung ermöglicht. Der Apparat besteht wesentlich aus einer doppelwandigen Quarzröhre, die in ihrer Grundform etwa einem Dewarschen Gefäß gleicht. Der Zwischenraum der beiden Röhren wird evakuiert. Die Glühelektrode *A* umkleidet in Form eines (bis zur gestrichelten Linie reichenden) Platinbechers auf der Vakuumseite die unterste Kuppe der inneren Röhre. Die schraffiert gezeichnete kühlere Elektrode *B* liegt in Form eines weiteren und höheren Platinbechers an der Innenseite der äußeren Wandung an.

Die Heizeinrichtung besteht aus einem mit Platindrähten durchzogenen kleinen Schamottekörper. Dieser Heizkörper steckt selbst in einem seinen oberen Rand etwas überragenden Platinbecher *E*, der dann durch einen angeschweißten Platindraht geerdet werden kann.

Diese ganze mit dem Erdungsbecher umhüllte kleine Heizeinrichtung wird bis in den untersten Teil der inneren Quarzröhre hinabgelassen; der übrige Teil des Quarzrohres wird mit Quarzsand aufgefüllt, aus dem lediglich die zwei Zuführungen des Ofens und der Erdungsdraht herausragen. Das Quarzgefäß wird nach Einsetzung der beiden Elektroden und ihrer noch zu besprechenden Zuführungen bis auf die vier Quarzröhrchen völlig zugeschmolzen.

Zur Kühlung der Elektrode *B* wird dieser ganze Apparat

zunächst in ein mit destilliertem Wasser gefülltes Glasgefäß gestellt. Dieses dient jedoch nur als Kühl*reservoir*. Es wird selbst gekühlt durch die insbesondere den unteren Teil des Quarzgefäßes umwindende Kühlschlange K aus Glas.

Der Möglichkeit einer Störung durch den Heizstrom wird bei dem Apparat auf zweierlei Weise begegnet. Erstens wird durch den zwischen Glühelektrode und Ofen eingeschalteten Erdungsbecher E die Glühelektrode vor Wirkungen des Heizstromes elektrostatisch geschützt; ihr Potential ist auf ihrer ganzen Ausdehnung konstant und gleich Null. (Man kann dies durch äußere Erdung ihrer Zuleitung noch besonders betonen.) Zweitens, selbst dann, wenn die Kühlschlange, wie tatsächlich der Fall, von geerdetem, der Leitung entnommenem Kühlwasser durchflossen wird, bleibt B durch die kalte Glaswand der Kühlschlange K von Erde genügend isoliert.

F. Die Zuleitungen.

Sowohl bei dem alten als auch bei dem neuen Apparat gehen nicht nur von der Glühelektrode A, sondern auch von B jeweils ein reiner Platindraht und ein Platinrhodiumdraht nach außen. Die beiden reinen Platindrähte sind die eigentlichen Zuleitungen des Glühelementes. Je ein Platinrhodiumdraht aber bildet mit dem von derselben Elektrode herausführenden reinen Platindraht ein Thermoelement, das zur Messung der Temperatur der betreffenden Elektrode dienen kann.

G. Die geometrischen Verhältnisse.

Bei dem neuen Apparat beträgt die gesamte glühende Fläche der Elektrode A 23 qcm. Sie wird praktisch vollkommen von der Gegenelektrode B umschlossen. Der spontane Kurzschlußstrom i_0 durch 23 dividiert, gibt also die Kurzschlußstromdichte j_0.

Bei dem älteren Apparat liegt die glühende Elektrode außen, die kühlere innen. Die geometrischen Verhältnisse sind der umstehenden Fig. 3 zu entnehmen. Die Maße sind in Millimetern gegeben. Die glühende Fläche A beträgt hier 4,8 qcm. Aber nicht alle von dieser Fläche ausgesandten Elektronen können nach B gelangen. Es gehen nämlich alle diejenigen verloren, die, wie in der umstehenden Schnitt-

figur Fig. 4 angedeutet, nahezu streifend A verlassen und an B vorbei wieder in andere Teile von A zurückfliegen.

Um in solchen Fällen zu berechnen, welcher Teil aller emittierten Elektronen die Gegenelektrode geometrisch erreichen kann, muß man von dem von Richardson für die austretenden Elektronen gefundenen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz[1]) ausgehen, und daraus ein *Richtungs*verteilungsgesetz herleiten. Führt man die etwas umständliche, rein formale Rechnung aus, so kommt man zu dem plausiblen Ergebnis: *für die glühelektrische Emission gilt genau dasselbe Richtungsverteilungsgesetz, wie für die von derselben Fläche ausgehende Strahlung.*

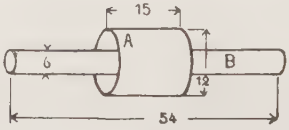

Fig. 3.

Fig. 4.

Die von A ausgehende Strahlung würde aber unter den skizzierten Verhältnissen gerade zur Hälfte auf B auftreffen. Von der Gesamtheit der von A emittierten Elektronen können also ebenfalls nur gerade die Hälfte nach B gelangen, oder wie wir auch sagen können: die in der Winkelöffnung nach B glühelektrisch wirksame Fläche ist nicht 4,8, sondern nur 2,4 qcm. Wir erhalten also bei Benutzung des älteren Apparates die (auf 1 qcm glühender Fläche bezogene) Kurzschlußstromdichte j_0, indem wir den beobachteten Kurzschlußstrom i_0 durch 2,4 dividieren.

H. Das Vakuum.

Die Evakuierung geschah mit Hilfe einer (Quecksilber-) Gaedepumpe. Die bei der Pumpe befindlichen Schliffe und Hähne waren mit Ramsayfett gefettet. Am Apparat selbst und in seiner nächsten Nähe wurde ausschließlich mit Siegellack gedichtet. Der Apparat befand sich stets zwischen Mac Leod und Pumpe. Dank der Reinheit der verwendeten Materialien — Quarz und Platin — ließ sich nach längerem Glühen bei

1) O. W. Richardson, Phil. Mag. **16.** p. 353 u. 890. 1908.

hoher Temperatur ein Vakuum von dem Druck $p < 10^{-3}$ mm Hg, bis etwa $p = 10^{-4}$ mm Hg erreichen, und bei unausgesetztem Pumpen während der Versuche dauernd erhalten. Quecksilberdämpfe waren zugelassen; sie haben nach Richardson keinerlei Einfluß auf die Emission.[1])

I. Schaltungsschema und Meßtechnik.

Das in Fig. 2c gezeichnete Schaltungsschema gestattet in bequemer Weise sowohl den glühelektrischen Kreis kurz zu schließen, als auch Widerstände und Spannungen in denselben einzufügen und die in diesen Kreisen fließenden glühelektrischen Ströme mit dem stets eingeschalteten Galvanometer zu messen. Gleichzeitig konnten, ohne diese Hauptmessungen zu stören, sowohl die Temperatur der glühenden als die der kühleren Elektrode thermoelektrisch bestimmt werden.

P_1 und P_2 sind Paraffinblöcke mit Quecksilbernäpfen. P_1 erhält von rechts die vier vom Glühelement kommenden Zuleitungen. Die Zuleitungen der Glühelektrode sind mit der Bezeichnung „heiß", die der gekühlten Elektrode mit der Bezeichnung „kalt" versehen. „Platinheiß" und „Platinkalt" sind identisch mit den Polen des Glühelementes X und Y der Fig. 1b. Man kann die diesen Punkten zugehörigen Näpfe erstens direkt mit den nach dem Galvanometer führenden Näpfen verbinden, oder aber zweitens Y zwar direkt nach dem Galvanometer führen, von X aber erst nach dem Punkte U gehen und zwischen U und V durch den Schalter P_2 entweder Spannungen S oder Widerstände T einfügen. T bedeutet eine Reihe von besonders abgestuften Tuschewiderständen, S eine Batterie von Trockenelementen.

Das Galvanometer wurde bei den älteren Messungen direkt verwendet. Die Empfindlichkeit war dann 1 cm $= 7{,}5 \cdot 10^{-9}$ Amp.; bei den neueren Versuchen wurde es stets zusammen mit einem Ayrtonschen Nebenschlußwiderstand benutzt. Dieser gestattete die normale Empfindlichkeit 1 cm $= 10^{-8}$ Amp. auf $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$ und $^1/_{10000}$ abzustufen. In allen diesen Fällen war der Spannungsabfall der glühelektrischen Ströme längs des Galvanometerwiderstandes so klein, daß er unbedenklich vernachlässigt werden konnte.

1) O. W. Richardson, Phys. Zeitschr. p. 793. 1913.

Zur Messung der Temperatur diente das Zeigergalvanometer *Th*. Es wurde durch Vorschaltwiderstand *R* auf genügend hohen Widerstand gebracht, so daß die Änderung des Widerstandes der Thermoelemente dagegen vernachlässigt und das Instrument selbst zur Messung der elektromotorischen Kraft der Thermoelemente verwendet werden konnte. Für die vier Zuleitungen des Glühelementes sind die von Heraeus besonders für thermoelektrische Temperaturmessung fabrizierten Drähte verwendet worden. Die dazu beigegebene, auf die Untersuchung der Reichsanstalt zurückgehende Eichtabelle ist der Konstruktion der Eichkurve des Instrumentes *Th* zugrunde gelegt worden.

Die Genauigkeit, mit der die *absolute* Höhe einer bestimmten Glühtemperatur bestimmt werden konnte, betrug, bei Berücksichtigung aller Faktoren, etwa $\pm 10^0$ C. Die *relative Beobachtungsgenauigkeit* aber, mit der beispielsweise eine bestimmte Temperatur konstant gehalten werden konnte, war natürlich viel größer. Da einer Fortschreitung um 100^0 ein Weiterrücken des Zeigers um etwa 6 Skalenteile entsprach und noch $^1/_{10}$ Skalenteile geschätzt werden konnten, war die Genauigkeitsgrenze, innerhalb der eine Temperatur konstant gehalten werden konnte, etwa $\pm 2^0$ C.

Besondere Sorgfalt muß bei solchen glühelektrischen Untersuchungen auf die Isolation gelegt werden. Die Leitungen und die Instrumente wurden stets so gut erdschlußfrei gehalten, daß der zwischen *A* und *B* gelegene Isolationswiderstand in kaltem Zustand des Elementes größer als $4 \cdot 10^{10}$ Ohm war, während der größte verwendete Tuschewiderstand etwa 10^8 Ohm hatte.

Als Beispiel einer Schaltung ist in Fig. 2c diejenige angezeichnet, bei der in den glühelektrischen Kreis die zwischen 0 und 4 gelegenen Tuschewiderstände eingeschaltet sind, und bei der gleichzeitig mit dem Instrument *Th* die Temperatur der *glühenden* Elektrode gemessen wird.

II. Die Versuche an Platin.

A. Anteil der positiven Emission im spontanen Kurzschlußstrom.

Es ist bekannt, daß eine erstmalig geglühte Platinelektrode außer negativen Elektronen auch reichlich positive Ionen aus-

sendet.[1]) Dies gibt sich stets darin zu erkennen, daß beim Einschalten einer Hilfsspannung nicht nur, wenn die Spannung in elektronenbeförderndem Sinne, sondern auch wenn sie entgegengesetzt gerichtet ist, starke Galvanometerausschläge erhalten werden.

In diesem Zustande wird die Elektrode auch *spontan* nicht nur Elektronen, sondern auch Ionen aussenden; der Kurzschlußstrom wird als ein Differenzstrom eines positiven und eines negativen Anteiles aufzufassen sein.

Um einen tieferen Einblick in die Art und Weise zu gewinnen, in der bei einer neuen Elektrode die positive und die negative Emission im Kurzschlußstrom zusammenwirken, war es nötig, bei konstanter Glühtemperatur über größere Zeiträume hin Beobachtungen des Kurzschlußstromes mit solchen der bei eingelegten Hilfsspannungen erhaltenen erzwungenen Ströme zu verbinden. Dabei haben wir hier zu unterscheiden zwischen positiv erzwungenen Strömen, wenn nämlich die Spannung in Richtung einer Beschleunigung der positiven Ionen, und negativ erzwungenen Strömen, wenn sie in Richtung der Beschleunigung von Elektronen eingeschaltet ist.

Diese Untersuchungen erwiesen sich jedoch einer systematischen Behandlung wenig zugänglich. Bei dem unruhigen Charakter aller in diesen Anfangszustand fallenden Vorgänge war insbesondere der spontane Kurzschlußstrom meist wenig beständig. Zudem ließen sich weder auf der Seite der positiv erzwungenen, noch auf derjenigen der negativ erzwungenen Ströme eindeutige Sättigungswerte erhalten.

Erst später, nach einigem Glühen und bei dauernder Verbesserung des Vakuums, nimmt der Kurzschlußstrom bestimmtere Werte an, und die erzwungenen positiven und negativen Ströme nähern sich bei Steigerung der Spannung genügend definierten Sättigungswerten, die wir kurz den positiven und negativen Sättigungsstrom nennen wollen.

Im folgenden mögen zwei mit dem neueren Apparat erhaltene Versuchsreihen wiedergegeben werden, die verhältnismäßig glücklich gelungen sind und wenigstens den *allgemeinen* Verlauf der Vorgänge genügend zu charakterisieren vermögen.

---

1) O. W. Richardson, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, I. 1904.

Bei der ersten, in Tabelle II dargestellten Versuchsreihe, wurde nach Erreichung einigermaßen definierter Verhältnisse die Temperatur der noch neuen Elektrode während 7 Stunden auf 900° C. konstant gehalten. Es bedeutet i_0 den spontanen Kurzschlußstrom, $+i_s$ den positiven, $-i_s$ den negativen Sättigungsstrom, p den am Mac Leod abgelesenen Gasdruck in mm Hg.

Tabelle II.

Glühstunden	$\frac{i_0}{1=10^{-8}\,A}$	$\frac{+i_s}{1=10^{-8}\,A}$	p	$-i_s$
0	+ 22	+ 170	0,001	$-3{,}8\cdot10^{-8}$
0,5	10,5	—		
1,0	7,2	47		
1,5	5,3	40		
2,0	3,85	30		
2,5	3,0	26		
3,0	2,3	22		
3,5	2,0	18		
4,5	1,6	14	0,0005	
6,75	1,35	9		$-0{,}1\cdot10^{-8}$

Man sieht, der spontane Kurzschlußstrom ist positiv und klingt mit der Zeit ab. Gleichzeitig erhält man einen starken positiven, aber nur einen sehr geringen negativen Sättigungsstrom. Daraus ist zu schließen, daß auch im Kurzschlußstrom hauptsächlich Ionen und nur sehr wenig Elektronen geführt werden. Es ist hier also ziemlich rein der Fall verwirklicht, wo die Elektrode zwar reichlich positive Ionen aussendet, wo aber doch die Temperatur noch so niedrig ist, daß eine merkliche Elektronenemission noch nicht auftritt.

Die in Tabelle II wiedergegebene Beobachtungsreihe ist im Diagramm 1 graphisch dargestellt worden. Sieht man von der geringen Elektronenemission ab, so gibt die den Kurzschlußstrom darstellende Punktfolge ein Bild von dem allmählichen Abklingen der hier allein vorhandenen positiven Emission. Dieser Abklingungsvorgang befolgt ein Exponentialgesetz von der Form

$$i_0 = a + b \cdot e^{-\gamma t}.$$

Die im Diagramm 1 eingezeichnete Kurve gibt i_0 als die Funktion:

$$i_0 = 1{,}3 \cdot 10^{-8} + 14 \cdot 10^{-8} \cdot e^{-0{,}665\, t}$$

t ist dabei in Glühstunden einzutragen.

Abgesehen von dem ersten Punkt, der wahrscheinlich noch zu sehr in jenem wenig definierten Vorstadium liegt, ist die Übereinstimmung sehr befriedigend.

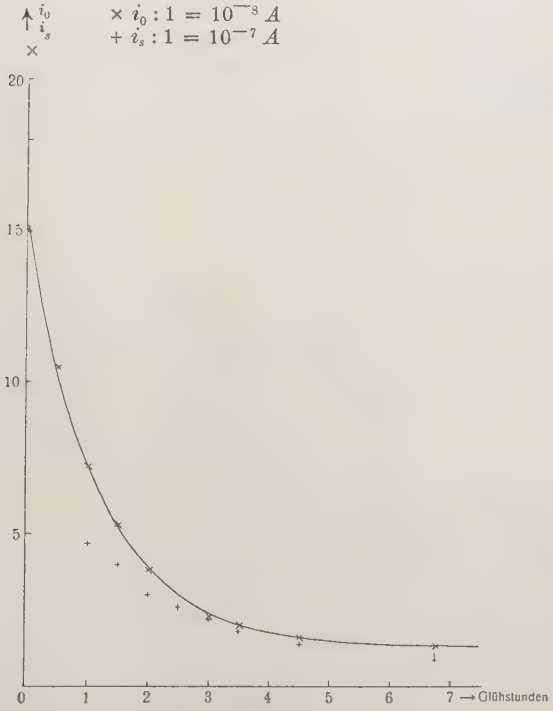

Diagramm 1.

Wie man überdies erkennt, gilt dasselbe Gesetz mit einiger Annäherung auch für den positiven *Sättigungsstrom*, der dem spontanen Strom sehr nahe proportional verläuft. Der Proportionalitätsfaktor $+ i_s : i_0$ ist im Mittel 7,5.

Anschließend an diesen Versuch wurde die Glühtemperatur auf 1100° C. gesteigert und während etwa 24 Stunden konstant gehalten. Die in dieser Zeit aufgenommenen Werte des spontanen Kurzschlußstromes i_0 sind zusammen mit ergänzenden Beobachtungen des positiven und des negativen Sätti-

gungsstromes $+i_s$ und $-i_s$ in Tabelle III wiedergegeben, bzw. in Diagramm 2 graphisch dargestellt.

Die daselbst ausgezogene Kurve gibt den Verlauf des spontanen Kurzschlußstromes als Funktion der Glühzeit.

Wie man sieht, ist auch bei dieser verhältnismäßig hohen Temperatur der spontane Kurzschlußstrom zunächst noch positiv.

Tabelle III.

Glühdauer in Stunden	Glühtemperatur	i_0	$-i_s$	$+i_s$	$-i_s/i_0$	p = Druck in mm Hg
0	1100	+ 73,5				0,0017
0,5	1100	+ 61,0				0,0013
2,5	1105	+ 20,0				0,0008
5,25	1100	− 8,0	− 137	+ 74	17,0	0,0005
5,5	1103	− 8,2	− 137	+ 78	16,7	
6,5	1100	− 5,9	− 118	+ 70	20,0	
7,75	1103	− 15,1	− 130	+ 60	8,6	0,00025
9,75	1100	− 49,0	− 180	+ 46	3,68	
21,5	1100	− 60,0	− 130	+ 28	2,16	0,0001
23,5	1100	− 51,8	− 116	+ 28	2,24	0,0001
24,25	1100	− 43,0	− 107	+ 28	2,5	0,0001

Für i_0, $-i_s$, $+i_s$: $1 = 10^{-8}$ *A*.

Der Galvanometerausschlag überschreitet erst zwischen der 5. und 6. Glühstunde den Nullpunkt, um dann nach der negativen Seite anzusteigen. Der Übergang von der positiven zur negativen Seite ist nicht ganz eindeutig, doch bestimmen die vier dort aufgenommenen Punkte wenigstens den allgemeinen Verlauf der Kurve mit genügender Sicherheit.

Sehen wir zunächst von dem Verlaufe der Kurve über *C* hinaus ab, so fällt auf, daß der Teil *A B* einen Abklingungsvorgang genau von derselben Art darstellt, wie er im Diagramm 1 für die positive Emission allein erhalten wurde; *es scheint also, als ob längs A B die positive Emission allein vorhanden wäre und als ob erst dann, wenn diese auf einen kleinen Betrag abgeklungen ist, die negative Emission entstehen könnte.* Nehmen wir also probeweise an, von *A* bis *B* bestehe der spontane Kurzschlußstrom lediglich aus positiven Ionen, von *B* an aber werde er gebildet durch die Differenz der positiven Emission und der eben unter dieser vorbrechenden Elektronenemission.

Der positive Anteil diese Differenzstromes ist offenbar nichts anderes, als die weiter abklingende positive Emission. Könnten wir diese auch nach ihrer Überdeckung durch die Elektronenemission noch weiter verfolgen, so wäre es möglich, die mangelhaft gegebene Kurve $A\,B$ zu verlängern. Dies gelingt, wenn man annimmt, daß der spontane positive Anteil

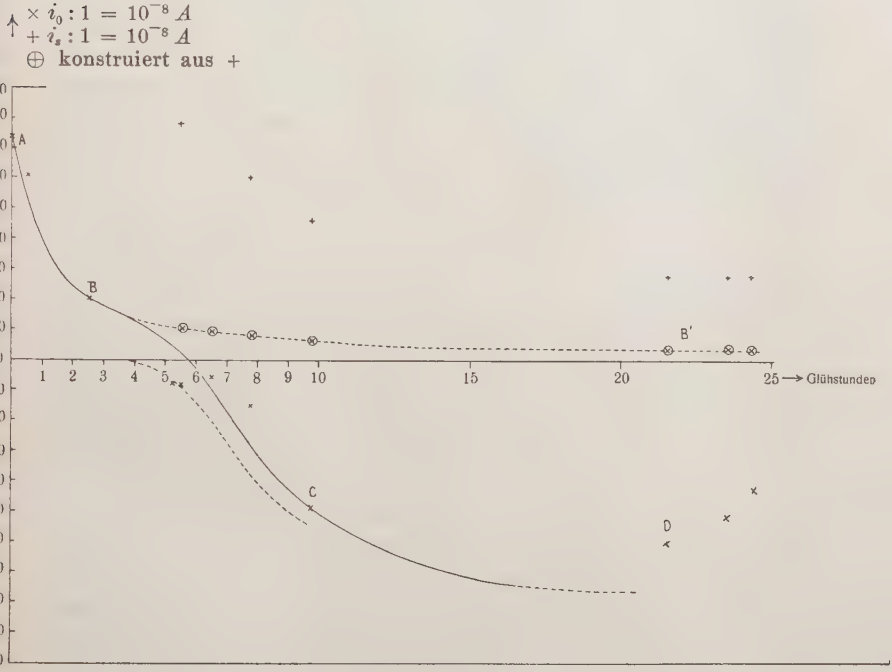

Diagramm 2.

wie in Diagramm 1 durch den 7,5ten Teil des positiven Sättigungsstromes gegeben ist. Führt man die Konstruktion durch, indem man die zwischen B und C aufgenommenen Werte von $+\,i_s$ durch 7,5 dividiert, so erhält man die mit Kreisen umzeichneten Punkte, die überraschend gut den Verlauf der Kurve $A\,B$ fortsetzen helfen. Zwischen 20 und 25 Glühstunden ist der Wert $+\,i_s$ konstant $= 28$, also der positive Anteil des Differenzstromes etwa $= 4$; d. h. die positive Emission ist auf etwa $4 \cdot 10^{-8}$ gesunken, während dieser Endwert bei 900^0 etwa $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ betragen hatte.

Der durch die Kurve $A\,B\,B'$ insgesamt dargestellte Abklingungsvorgang ist, wie bei 900°, darstellbar durch eine Exponentialfunktion. Es ist:

$$i_0 = 4 \cdot 10^{-8} + 70 \cdot 10^{-8} \cdot e^{-0{,}64\,t}$$

die Funktion, die im Diagramm eingezeichnet ist.

Dieses Resultat ist um so plausibler, als die beiden Exponentialkoeffizienten in beiden Fällen ungefähr gleich sind.

Für die positive Emission ergibt sich also folgendes Resultat: Bei ungestörtem Verlauf klingt die positive Emission des Platins unabhängig von der ev. gleichzeitig vorhandenen negativen Elektronenemission nach einem Exponentialgesetz folgender Form ab:

$$i = a + b\,e^{-0{,}65\,t}$$

t: Glühstunden. (Für den Exponentialkoeffizienten ist der Mittelwert beider Beobachtungen eingesetzt.)

Die Versuche geben aber auch ein Bild von der Art und Weise, in der sich die Elektronenemission aus der anfänglich allein vorhandenen positiven Emission entwickelt. Aus Differenz und positivem Anteil ergibt sich der die Elektronenemissionen allein darstellende negative Anteil in Form der nach 3,8 Glühstunden sich erhebenden gestrichelten Kurve.

Diese Versuche sprechen, wie ich glaube, mit Deutlichkeit dafür, daß solange noch positive Ionen emittiert werden, nicht einfach eine Superposition der positiven und der negativen Emission stattfindet, sondern daß negative Elektronen überhaupt erst dann emittiert werden können, wenn die positive Emission genügend klein geworden ist. *Bei Anwesenheit der positiven Emission müssen also in der Oberfläche der Elektrode solche Bedingungen vorhanden sein, daß der freie Austritt von Elektronen verhindert oder wenigstens gehemmt wird.*

B. Ein Kriterium für die Reinheit der Glühelektrode.

Vergleicht man nun in Tabelle III die Werte des spontanen Kurzschlußstromes i_0 und des negativen Sättigungsstromes $-i_s$ von demjenigen Zeitpunkt an, in dem der spontane Kurzschlußstrom selbst negativ geworden ist, so erkennt man allgemein, daß der negative Sättigungsstrom nicht nur erheblich größer ist als der zugehörige Kurzschlußstrom, sondern

auch größer als der nach Abzug der positiven Emission verbleibende negative Anteil des spontanen Kurzschlußstromes für sich genommen. Wie man aus Diagramm 2 erkennt, setzt sich beispielsweise für $t = 6{,}5$ der Kurzschlußstrom aus einem positiven Anteil von etwa 9 Einheiten und einem negativen Anteil von etwa 20 Einheiten zusammen; der Kurvenpunkt i_0 ergibt etwa -11. Der zugehörige negative Sättigungsstrom ist $-i_s = 118$ (s. Tab. III), also auch größer als der durch die Elektronenemission allein repräsentierte negative Anteil des spontanen Kurzschlußstromes von 20 Einheiten.

Diese Bemerkung gilt, wie Tab. III zeigt, auch für den weiteren Verlauf des Versuches, doch erkennt man, daß mit wachsender Glühdauer bis zur Zeit $t = 21$, d. h. bis zum Punkt D in Diagramm 2 Sättigungsstrom und Kurzschlußstrom sich nähern, ohne allerdings vollkommen gleich zu werden. Im Punkte D hat das Verhältnis der beiden Ströme, $-i_s / i_0 = 2{,}15$, den kleinsten beobachteten Wert. An dieser Stelle ist der spontane Kurzschlußstrom beinahe ein reiner Elektronenstrom; die positive Emission ist bis zu dem im Vergleich zu $i_0 = 60$ kleinen Betrag 4 zurückgesunken und ändert sich von da an, wie die auf B' folgenden Werte zeigen, nicht mehr.

Wir sehen also, auch dann, wenn die positive Emission so weitgehend abgeklungen ist, ist der Sättigungsstrom noch immer etwa 2mal so groß, als der zugehörige spontane Kurzschlußstrom. Nennt man nun die Zahl der unter Sättigungsbedingungen aus einem Quadratzentimeter glühender Elektrodenoberfläche emittierten Elektronen Z_s und die entsprechende Zahl im spontanen Fall Z_0, so ist, da bei dem hier verwendeten Apparat die geometrischen Verhältnisse (vgl. p. 23) den auf p. 14 genannten Bedingungen genügen, $-i_s : i_0 = Z_s : Z_0$. *Die Verschiedenheit von Sättigungsstrom und spontanem Strom zeigt hier also an, daß unter Sättigungsbedingungen mehr Elektronen emittiert werden, als unter spontanen Bedingungen.*

Da unseren früheren Überlegungen nach für eine radiellos metallisch reine Elektrode in beiden Fällen gleich viel Elektronen ausgesandt werden müßten und demzufolge $Z_s / Z_0 = -i_s / i_0 = 1$ sein sollte, so läßt sich schließen, daß selbst im Punkte D, also nach 21,5 Stunden dauernden Glühens diese

ideale Reinheit noch nicht völlig erreicht ist. Aber man erkennt andererseits an den bis zu diesem Zeitpunkt immer kleiner werdenden Werten $-i_s : i_0$ (s. Tab. III), wie allmählich *bei wachsender Glühdauer diese Reinheit angenähert wird.*

Diese Beobachtung regte zum erstenmal dazu an, das Verhältnis $Z_s : Z_0$ zwischen der unter Sättigungsbedingungen und der unter spontanen Bedingungen stattfindenden Emission unmittelbar als ein Kriterium für den Reinheitsgrad der Glühelektrode einzuführen. *Wir werden also eine Glühelektrode als um so reiner anzusehen haben, je kleiner diese Verhältniszahl im gegebenen Fall ausfällt und als den idealen Grenzfall denjenigen anzusehen haben, in dem dies Verhältnis gleich 1 wird.*

(Die Einführung des Kriteriums kann an dieser Stelle allerdings nur mehr probeweise erfolgen. Seine tatsächliche Richtigkeit kann erst durch wiederholte Anwendung bei den sämtlichen im folgenden mitgeteilten Versuchen bestätigt und so im Zusammenhang des Ganzen überzeugend nachgewiesen werden.)

Die in Tab. III bzw. Diagramm 2 dargestellte Versuchsreihe selbst ist nicht geeignet, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Da es sich lediglich darum handelte, die Mitwirkung der positiven Emission nach Möglichkeit aufzuklären, und dies bereits im Punkte C erreicht war, wurde während der zwischen C und D gelegenen Nacht nicht beobachtet. Am nächsten Morgen nahm ich den Punkt D auf, der bestätigt, daß während der Nacht sich die Verhältnisse nicht wesentlich mehr verschoben haben. Danach habe ich noch die auf D folgenden Punkte erhalten, in denen der Strom wieder etwas zurückgeht. Gleichzeitig aber steigen die Werte $-i_s / i_0$ von neuem an, obwohl die positive Emission ungeändert dieselbe bleibt. Die Anwendung des eben ausgesprochenen Kriteriums scheint darauf hinzuweisen, daß auf irgendeine Weise die Reinheit der Elektrode von neuem gestört wurde. Da spätere Untersuchungen gezeigt haben, daß sich bei störungsfreiem Verlauf die Emission mit wachsender Reinheit einem unter diesen Bedingungen etwa bei $70 \cdot 10^{-8}$ Amp. gelegenen Wert nähert, habe ich über C hinaus die Kurve in dieser von der beobachteten Punktfolge abweichenden Form extrapoliert. Die Berechtigung dieses Verfahrens muß den späteren Erörterungen vorbehalten bleiben.[1])

1) Vgl. Anmerkung p. 61.

C. Die Abhängigkeit des spontanen Kurzschlußstromes von der Glühtemperatur. — Spontane Temperaturcharakteristik.

1. Der allgemeine Charakter.

a) Einleitende Bemerkungen.

Wie unsere Versuche gezeigt haben, läßt sich bei Platin die störende positive Emission durch langes Ausglühen bei möglichst hoher Temperatur und gutem Vakuum bis auf einen gegen die negative Emission kleinen Betrag herunterdrücken. Ist dies erreicht, so ist der spontane Kurzschlußstrom ein praktisch reiner Elektronenstrom und zeitlich einigermaßen konstant.

Wir untersuchen nun die Abhängigkeit des spontanen Kurzschlußstromes von der Glühtemperatur. Sie stellt eine die Wirkungsweise des Glühelementes charakterisierende Beziehung dar, und wir wollen sie deshalb kurz die *Temperaturcharakteristik* des betreffenden Glühelementes nennen, und zwar zur Unterscheidung von der mit Sättigungsstrom aufgenommenen entsprechenden Funktion die *spontane* Temperaturcharakteristik.

Diese spontane Temperaturcharakteristik braucht nicht allgemein mit der bei Sättigung aufgenommenen Temperaturcharakteristik übereinzustimmen. Vielmehr ist nach unseren früheren Überlegungen zu erwarten, daß für die nicht völlig reine Elektrode die unter spontanen Bedingungen und die unter Sättigungsbedingungen beobachteten Elektronenemissionen zwei verschiedene physikalische Vorgänge darstellen können. So wie nun der Sättigungsstrom als ein Maß der gesättigten Elektronenemission anzusehen ist, dient uns der spontane Kurzschlußstrom als ein Maß für die spontane Elektronenemission. Die Untersuchungen mit dem spontanen Kurzschlußstrom laufen also denjenigen mit Sättigungsstrom genau parallel. Wenn daher die mit Sättigungsstrom erhaltenen Temperaturcharakteristiken, wie sich bisher stets erwiesen hat, das glühelektrische Verhalten eines Stoffes hinsichtlich der unter Sättigungsbedingungen stattfindenden Elektronenemission eindeutig zu beschreiben vermögen, so werden die zugehörigen spontanen Temperaturcharakteristiken in entsprechender Weise das Verhalten desselben Stoffes hinsichtlich der spontanen Elektronenemission bestimmen.

b) Beispiel.

Eine solche spontane Temperaturcharakteristik zeigt eine mit dem älteren Apparat unter leidlich reinen Bedingungen erhaltene, in Tab. IV dargestellte Beobachtungsreihe.

Tabelle IV.

t	$\frac{i_0}{1=10^{-9}\,A}$	$10+\lg i_0$	t	$\frac{i_0}{1=10^{-9}\,A}$	$10+\lg i_0$
925	0,75	0,875	980	7,5	1,875
940	1,5	1,176	981	8,25	1,916
948	2,25	1,352	983	9,0	1,954
957	3,0	1,477	987	9,75	1,989
962	3,75	1,574	992	10,50	2,022
968	4,50	1,654	994	11,6	2,065
970	5,25	1,720	997	12,0	2,080
975	6,325	1,801	999	13,0	2,114

Gasdruck $p = 0{,}0008$ mm Hg.

Es bedeutet t die Glühtemperatur in Celsius, i_0 den spontanen Kurzschlußstrom; p ist während der ganzen Versuchsreihe einigermaßen konstant und nach unseren früheren Abschätzungen klein genug, um den Elektronen den freien Weg zur Gegenelektrode zu sichern.

Die Versuchsreihe ist erst nach mehrtägigen Vorversuchen, also nach öfterem Ausglühen der Elektroden gemacht worden. Es hatte sich so allmählich ein Zustand eingestellt, in dem eine positive Emission nicht mehr störend vorhanden war, also der spontane Kurzschlußstrom als praktisch reiner Elektronenstrom aufgefaßt werden konnte. Das Verhältnis i_s/i_0 war etwa gleich 3 und wenn auch etwas schwankend, *im großen und ganzen von der Temperatur unabhängig.* Um daraus den für den Reinheitsgrad der Glühelektrode wichtigen Wert $Z_s : Z_0$ zu bilden, hat man im Sinne der Ausführungen auf p. 24 zu berücksichtigen, daß unter den bei dem älteren Apparat gegebenen geometrischen Verhältnissen im spontanen Strom nur die Hälfte der Glühfläche, im Sättigungsstrom aber die ganze Glühfläche wirksam ist, daß demgemäß

die Kurzschlußstromdichte $j_0 = Z_0 \cdot \varepsilon = i_0 / 2{,}4$

dagegen die Sättigungsstromdichte $j_s = Z_s \cdot \varepsilon = i_s / 4{,}8$

also $$Z_s / Z_0 = j_s / j_0 = \tfrac{1}{2} i_s / i_0$$

zu setzen ist. Aus dem Wert $i_s/i_0 = 3$ folgt also $Z_s/Z_0 = 1{,}5$. Dieser Wert spricht also noch für einen höheren Reinheitsgrad, als der im Punkt D Diagramm 2 angetroffene 2,15.

Demzufolge war auch der spontane Kurzschlußstrom nicht mehr merklich mit der Glühdauer veränderlich; eine zweite, nach einigen weiteren Glühstunden aufgenommene Temperaturcharakteristik lieferte Beobachtungswerte i_0, die von denen in Tab. IV innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit nicht mehr zu unterscheiden waren. Es ist daher anzunehmen, daß auch bei fortgesetztem Glühen die Temperaturcharakteristik sich nicht mehr weiter geändert hätte; die Charakteristik der Tab. IV stellt also die mit dem alten Apparat nicht mehr zu verbessernde Endwertcharakteristik dar.

c) Das Emissionsgesetz und die graphische Ermittelung der glühelektrischen Konstanten.

Trägt man die soeben besprochene Beobachtungsreihe, wie dies in Diagramm 3 geschehen ist, graphisch auf, so erkennt man, was bei der Proportionalität zwischen Sättigungsstrom und spontanem Strom nicht anders erwartet werden konnte, daß auch der Anstieg der spontanen Elektronenemission mit der Glühtemperatur in derselben Form erfolgt, wie dies auch für die Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Temperatur beobachtet wird. Für diese letztere gilt das von Richardson eingeführte und in allen Fällen bestätigte empirische Gesetz:

(1) $$j_s = A_s \cdot T^{1/2} e^{-\frac{B_s}{T}} .$$

Hierin bedeutet wieder j_s den pro Quadratzentimeter glühender Fläche erhaltenen Sättigungsstrom (Sättigungsstromdichte), T die absolute Glühtemperatur, A_s und B_s zwei das glühelektrische Verhalten des Stoffes bestimmende Konstante.[1])

Nach der durch Wilson angegebenen thermodynamischen Begründung dieser Form kann man die Konstante $B_s = \Phi_s / k$ setzen, wobei Φ_s die mittlere Austrittsarbeit des einzelnen

1) O. W. Richardson, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, I. 1904.

Elektrons in Erg, k die auf das einzelne Elektron bezogene Gaskonstante, $k = 1{,}35 \cdot 10^{-16}$ Erg/^{0}, bedeutet. Formel (1) läßt sich daher auch in der Form:

$$j_s = A_s \cdot T^{1/2}\, e^{-\frac{\Phi_s}{k\,T}} \tag{2}$$

schreiben, in der jetzt statt A_s und B_s, A_s und Φ_s als Materialkonstante erscheinen.

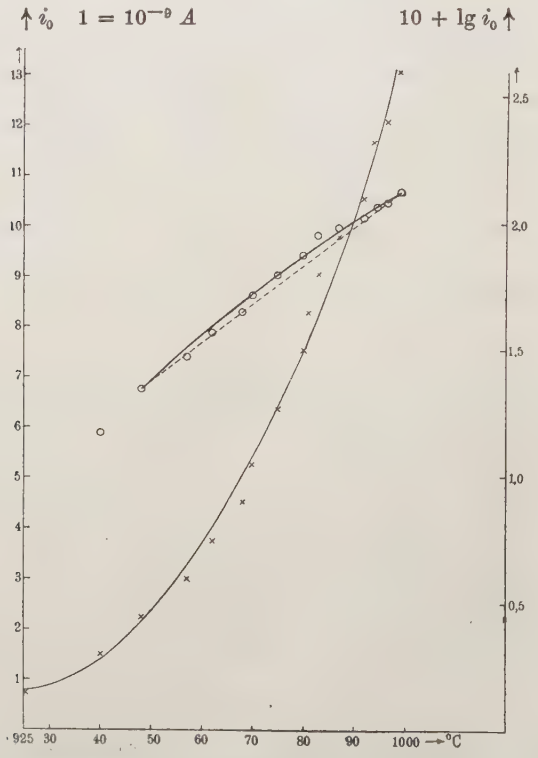

Diagramm 3.

(Von der wenig sicheren physikalischen Deutung der Größe A_s als proportional der Dichte der freien Elektronen im Innern des Metalles soll hier abgesehen werden.)

Da wir nun *im vorliegenden Falle* j_0 proportional j_s gefunden haben, muß auch für j_0 eine Formel dieser Art gelten, die wir schreiben wollen:

$$j_0 = A T^{1/2} e^{-\frac{\Phi}{kT}}. \tag{3}$$

Die Proportionalität erscheint dann lediglich in der Verschiedenheit der Größen A_s und A, während $\Phi = \Phi_s$ sein muß und so der eigentliche Charakter der Funktion ungeändert bleibt. Der Unterschied zwischen spontaner und gesättigter Elektronenemission ist hier also nur wenig tief.

Für die Auswertung der Konstanten A und Φ aus einer Versuchsreihe wurde in der Regel eine, von dem nachher zu besprechenden Richardsonschen Verfahren abweichende, graphische Methode angewendet, die etwas rascher und übersichtlicher und für die meisten Fälle mit genügender Genauigkeit zu arbeiten gestattet. Durch Logarithmieren und Differenzieren der Formel 3 ergibt sich nämlich:

$$\ln j_0 = \ln A + \frac{1}{2} \ln T - \frac{\Phi}{kT}$$

$$\frac{d \ln j_0}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{\Phi}{kT^2}$$

$$\Phi = kT^2 \frac{d \ln j_0}{dT} - \frac{kT}{2} = kT^2 \frac{d \ln i_0}{dT} - \frac{kT}{2}. \tag{4}$$

Setzen wir in Formel (4): $\ln i_0 = 2{,}30 \cdot \lg i_0$, wo lg den gewöhnlichen 10er-log bedeutet, und führen wir für k den Wert $1{,}35 \cdot 10^{-16}$ ein, so erhalten wir die für die Rechnung verwendbare Form:

$$\Phi = 1{,}35 \cdot 2{,}30 \cdot 10^{-16} T^2 \frac{d \lg i_0}{dT} - 0{,}675 \cdot 10^{-16} T$$

oder:

$$\Phi = 3{,}10 \cdot 10^{-16} T^2 \frac{d \lg i_0}{dT} - 0{,}675 \cdot 10^{-16} T. \tag{4a}$$

In diesem Ausdruck dominiert völlig das erste Glied und in diesem wieder die Größe $d \lg i_0 / dT$, die für die Größe von Φ ausschlaggebend ist.

Um Φ zu bestimmen, haben wir also jeweils zu den beobachteten Werten des Kurzschlußstromes die Logarithmen zu berechnen, die wir im übrigen, da ja nur der Differentialquotient auftritt, zur Vermeidung negativer Logarithmen um eine beliebige additive Konstante vermehren können. So sind in Tab. IV die Werte $10 + \lg i_0$ berechnet und in Diagramm 3 als ⊙-Punkte eingezeichnet. Da der Ausdruck $T^2 (d \lg i_0 / dT)$ nach Formel (4) nahe konstant gefordert wird, muß die die

⊙-Punkte verbindende Kurve wegen des Faktors T^2 von der Abszisse aus schwach konkav gesehen werden.

Wir haben dann weiter an einer bestimmten Stelle, d. h. für eine bestimmte absolute Temperatur T die Steigung der die ⊙-Punkte verbindende Kurve zu ermitteln. Man verfährt dazu bei kleinen Temperaturintervallen mit größerer Genauigkeit so, daß man die die Endpunkte des Intervalles verbindende Sehne wählt, deren Steigung bestimmt und als zugehörige Temperatur die mittlere des Intervalles verwendet.

Da im vorliegenden Falle die Werte für niedere Temperatur wegen der sehr geringen Galvanometerausschläge und der möglicherweise noch vorhandenen kleinen positiven Emission nur wenig zuverlässig sind, ist hier als Temperaturintervall das zwischen 948° C. und 999° C. gelegene gewählt und für die Ausrechnung verwendet worden. Vgl. Konstruktion in Diagramm 3.

Die mittlere absolute Temperatur T_m ist dann 1246 und es ist die Steigung der Sehne:

$$\frac{\Delta \lg i_0}{\Delta T} = \frac{2{,}114 - 1{,}352}{51} = 1{,}49 \cdot 10^{-2}.$$

Daraus berechnet sich nach (4a):

$$3{,}10 \cdot 10^{-16} T^2 \frac{d \lg i_0}{d T} = 7{,}16 \cdot 10^{-12}$$

und $$0{,}675 \cdot 10^{-16} T = 0{,}08 \cdot 10^{-12}$$

also $$\Phi = 7{,}08 \cdot 10^{-12} \text{ Erg.}$$

Um endlich A zu berechnen, gehen wir davon aus, daß $j_0 = i_0/2{,}4$ für 999° C. = 1272° abs. den Wert hat: $j_0 = 5{,}5 \cdot 10^{-9}$. Nach Formel (3) kann also geschrieben werden:

$$5{,}5 \cdot 10^{-9} = A \cdot \sqrt{1272} \cdot e^{-\frac{7{,}08 \cdot 10^{-12}}{1{,}35 \cdot 10^{-16} \cdot 1272}}.$$

Daraus ergibt sich:

$$A = 1{,}4 \cdot 10^{8}.$$

2. Die spontane Temperaturcharakteristik unter reinen Verhältnissen.

a) Die Versuche selbst.

Die mit dem älteren Apparat unternommenen Versuche gestatteten noch keine genügend genaue und sichere Bestimmung der spontanen Konstanten A und Φ. Sowohl die

geringe wirksame Fläche von 2,4 qcm als auch die erreichbare Höchsttemperatur von nur etwa 1000° C. bedingten, daß der spontane Kurzschlußstrom unter reinen Verhältnissen einen etwa 2 cm großen Galvanometerausschlag nicht überschritt. Dahingegen ließen sich mit dem neueren Apparat wenigstens vorübergehend Temperaturen bis über 1200° C. erreichen. Bei dieser Temperatur betrug der spontane Kurzschlußstrom, den die 23 qcm große Glühfläche lieferte, etwa 10^{-5} Amp., entsprechend einem Galvanometerausschlag von 1000 cm, so daß die Empfindlichkeit des Instrumentes bis zum $^1/_{1000}$ Teil der normalen Empfindlichkeit abgestuft werden konnte. So wurde es möglich, mit diesem Apparat einerseits wegen der hohen Glühtemperatur zu außerordentlich reinen Bedingungen zu gelangen, andererseits die Messung selbst mit viel größerer Genauigkeit durchzuführen.

Eine unter besonders reinen Verhältnissen mit diesem Apparat aufgenommene spontane Temperaturcharakteristik möge deshalb hier ausführlicher wiedergegeben werden.

Nach einer längeren Glühperiode wurde j_s/j_0 $(=i_s/i_0)$ zuerst noch zu 1,5, später zu 1,22 gemessen, und als *nach* den Versuchen 220 Volt Spannung angelegt wurden, war zuerst j_s/j_0 etwa = 1,2, sank aber bei dauernd eingeschaltetem i_s immer mehr nach 1. Der kleinste dann beobachtete Wert betrug etwa 1,1, ein Wert, der also noch weit unterhalb des mit dem alten Apparat erhaltenen Minimalwertes 1,5 gelegen war. Damit ist, wie man sieht, jener hohe Reinheitsgrad, in dem spontaner Kurzschlußstrom und Sättigungsstrom identisch werden, soweit praktisch möglich, erreicht.[1])

Die Aufnahme der Temperaturcharakteristik wurde formal etwas kompliziert durch eine Nebenerscheinung, die bei den älteren Versuchen nicht bemerkt worden war. Es zeigte sich nämlich, daß es für die Aufnahme der Temperaturcharakteristik nicht gleichgültig war, ob sie bei fallender oder ansteigender Temperatur aufgenommen wurde. Stets waren die bei fallender

---

1) Daraus scheint mir auch hervorzugehen, daß eine Reflexion der Elektronen an der Metalloberfläche nicht stattfindet. Wäre nämlich eine solche vorhanden, und würde sie, was das Wahrscheinlichere ist, nicht völlig isenergetisch verlaufen, so würden die spontan reflektierten Elektronen durch das Hilfsfeld ebenfalls auf die Gegenelektrode gezwungen werden, was einen entsprechenden Unterschied des spontanen Stromes und des Sättigungsstromes zur Folge hätte.

Temperatur gewonnenen Werte von i_0 etwas größer, als die bei ansteigender Temperatur beobachteten.

Der Unterschied war um so kleiner, je langsamer die Temperaturänderung vorgenommen wurde, aber auch dann, wenn sowohl für das Absteigen als auch für das Ansteigen zwischen 900° und 1200° je $^3/_4$ Stunden angesetzt wurden, nicht völlig zu beseitigen. Wahrscheinlich ist dies Verhalten nicht auf eine eigentliche Trägheitseigenschaft des glühelektrischen Effektes, sondern lediglich darauf zurückzuführen, daß die gesamte Glühfläche mit ihrer mittleren Temperatur einer Temperaturänderung nicht so rasch zu folgen vermochte, als die dünnen Thermodrähte.

Inwieweit dadurch der Verlauf der Temperaturcharakteristik beeinflußt werden kann, zeigen die in Diagramm 4 gezeichneten Kurven.

Sie sind sämtlich in diesem reinen Endzustand unmittelbar nacheinander über das ganze Intervall von über 900° C. bis etwa 1200° C. aufgenommen und besitzen bei etwa 1212° C. den gemeinsamen Punkt $i_0 = 1420 \cdot 10^{-8}$. (Im Diagramm ist der Deutlichkeit wegen nur ein Intervall von 1030 bis 1200° C. zur Darstellung gebracht worden.)

Kurve 1 stellt eine bei langsam sinkender Temperatur, d. h. bei allmählicher Schwächung des Heizstromes, erhaltene Charakteristik dar.

Kurve 2 ist bei ebenso langsam ansteigender Temperatur aufgenommen.

3 stellt eine Kurve dar, bei der der Heizstrom bei 1212° C. völlig ausgeschaltet und bei Abkühlung beobachtet wurde. Dabei fiel die Temperatur so schnell, daß etwa schon in 8 Minuten 900° C. erreicht waren.

Naturgemäß ist hier die Abweichung von dem normalen Verlauf am größten, doch sollte die Kurve deshalb wiedergegeben werden, weil sie beweist, daß auch dann, wenn gar keine elektrische Energie dem Apparat zugeführt wird, also bei ganz einwandfrei thermischem Betrieb, das Element ebenso große (hier scheinbar noch größere) Ströme liefert als in indirekt elektrisch geheiztem Zustand. In der Tat wurde auch weder beim Kommutieren noch beim Ausschalten des Heizstromes irgendeine auffällige Störung des Galvanometerausschlages beobachtet.

Um die, wenn auch geringe, Abhängigkeit der i_0-Werte vom Temperaturgang zu eliminieren, sind für die Auswertung der Temperaturcharakteristik diejenigen i_0-Werte zugrunde gelegt, die sich als Mittelwerte je zweier zur selben Temperatur

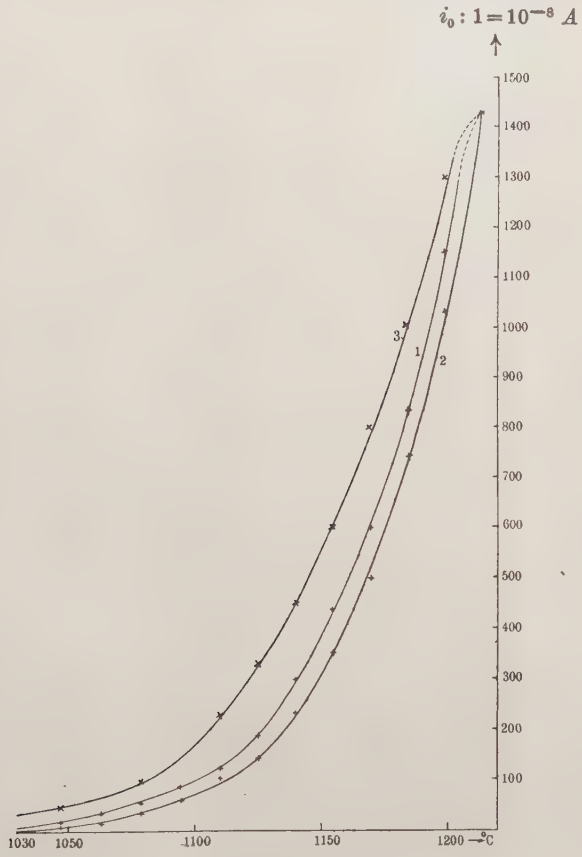

Diagramm 4.

gehörigen i_0-Werte derjenigen Versuchsreihen ergeben, die als Kurven 1 und 2 in Diagramm 4 eingezeichnet sind. Diese Mittelwerte sind es, die in der zweiten Spalte von Tab. V, abhängig von der in der ersten Spalte verzeichneten absoluten Glühtemperatur T angegeben sind.

Tabelle V.

T	i_0 $1 = 10^{-3}$ Amp.	$x = \frac{1}{T}$	$\lg i_0$	$\frac{1}{2} \lg T$	$y = \lg i_0 - \frac{1}{2} \lg T$	$y + 11$	
1195	0,15	$0{,}837 \cdot 10^{-3}$	0,176—9	1,539	0,637—11	0,637	
1211	0,42	0,826 „	0,624—9	1,542	0,082—10	1,082	1
1227	0,78	0,815 „	0,892—9	1,5445	0,3475—10	1,3475	2
1243	1,35	0,805 „	0,131—8	1,547	0,584—10	1,584	3
1259	2,47	0,794 „	0,393—8	1,550	0,843—10	1,843	4
1275	4,17	0,785 „	0,620—8	1,553	0,067—9	2,067	5
1291	6,3	0,775 „	0,800—8	1,555	0,245—9	2,245	6
1307	9,9	0,766 „	0,996—8	1,558	0,438—9	2,438	7
1323	15,75	0,756 „	0,197—7	1,561	0,636—9	2,636	8
1339	27,5	0,747 „	0,440—7	1,563	0,877—9	2,877	9
1355	47	0,738 „	0,672—7	1,566	0,106—8	3,106	10
1371	76	0,729 „	0,881—7	1,568	0,313—8	3,313	11
1387	106	0,721 „	0,026—6	1,571	0,455—8	3,455	12
1403	168	0,713 „	0,225—6	1,573	0,652—8	3,652	13
1419	268	0,704 „	0,428—6	1,576	0,852—8	3,852	14
1435	400	0,697 „	0,602—6	1,578	0,024—7	4,024	15
1451	550	0,689 „	0,740—6	1,581	0,159—7	4,159	16
1467	785	0,682 „	0,895—6	1,583	0,312—7	4,312	17
1483	1090	0,675 „	0,038—5	1,586	0,452—7	4,452	18
1499	1430	0,667 „	0,155—5	1,589	0,566—7	4,566	

Gasdruck $p = 0{,}0005$ mm Hg, während der Beobachtungsreihe konstant.

b) Auswerteverfahren.

Zur möglichst genauen Bestimmung der Größen A und Φ aus diesen Werten und insbesondere zur Beurteilung der Konstanz von Φ, empfahl sich hier die Anwendung des von Richardson angegebenen Verfahrens.[1])

Wir gehen aus von der auf die gesamte wirksame Glühfläche bezogenen Formel:

$$i_0 = A' \cdot T^{1/2} e^{-\frac{\Phi}{kT}}$$

(wobei in unserem Fall $A' = 23 \cdot A$ ist).

Es ist dann:

$$\lg i_0 = \lg A' + \frac{1}{2} \lg T - \frac{\Phi}{kT} \lg e$$

(lg sei wieder das Zeichen für den 10er-Logarithmus).

1) O. W. Richardson, Phil. Trans. A. 201. p. 497. 1904.

Daraus folgt:

$$\lg i_0 - \frac{1}{2}\lg T = \lg A' - \frac{\Phi}{k}\lg e \cdot \frac{1}{T}.$$

Wir setzen:

$$\lg i_0 - \frac{1}{2}\lg T = y; \quad \frac{1}{T} = x$$

$$\lg A' = a; \quad -\frac{\Phi}{k}\lg e = b$$

und erhalten so:

$$y = a + b\,x.$$

Sind A und Φ, und deshalb a und b, konstant, so stellt diese Gleichung die Gleichung einer geraden Linie dar.

Die aus der vorliegenden Beobachtungsreihe berechneten neuen Variabeln y und x sind in Tab. V verzeichnet. Zur Vermeidung negativer Logarithmen ist dabei statt y, $y+11$ gewählt worden. Die dadurch gegebene Beziehung zwischen

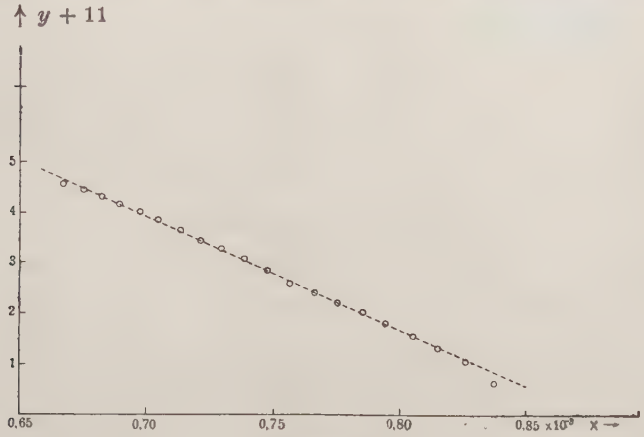

Diagramm 5.

y und x ist zur Prüfung der Linearität durch die in Diagramm 5 eingezeichnete Punktfolge dargestellt worden.

Die Punkte liegen in der Tat, mit Ausnahme der beiden äußersten, sehr genau auf einer Geraden, für die $a = 8{,}46$, $b = -2{,}22 \cdot 10^4$ wird.

Schließt man aber die äußersten Punkte nicht aus, so ruft die Punktfolge leicht den Eindruck hervor, als lägen die mittleren Punkte etwas höher, die an den Enden tiefer, so,

als ob sie besser durch eine von der Abszisse aus schwach konkav gesehene Kurve darstellbar seien.

Da auch von Richardson ähnliche Fälle beobachtet wurden[1]), sollte bei dieser Gelegenheit genauer untersucht werden, ob eine solche Krümmung tatsächlich existiert oder vielleicht nur durch die besonderen Verhältnisse an den Enden des Temperaturintervalles vorgetäuscht werden.

Falls diese Krümmung vorhanden war, mußte sie sich auch bei Ausschluß der beiden äußersten Punkte nachweisen lassen. Es würde sich daraus ergeben, daß die Steigung b der Geraden also auch Φ selbst eine Temperaturfunktion ist.

Da die Krümmung jedenfalls nur klein sein kann, genügt es, für b eine lineare Beziehung zu x einzusetzen. Wir schreiben deshalb $b = b_0 + cx$ und erhalten so noch ein quadratisches Glied dazu, nämlich

$$y = a + (b_0 + c\,x)\,x\,,$$

oder nach Weglassung des Index: $y = a + b\,x + c\,x^2$.

Um die Größen a, b und c zu berechnen, wurde auf die 18 Wertepaare, die in Tab. V nach Ausschluß der ersten und letzten noch übrig bleibenden, die Methode der kleinsten Quadrate angewendet.

Es ergaben sich dann die 3 Gleichungen:

$$(1) \quad 18a \quad + 1{,}342 \cdot 10^{-2} \cdot b + 1{,}004 \cdot 10^{-5} \cdot c + 145{,}0 = 0\,,$$

$$(2) \quad 13{,}42a + 1{,}004 \cdot 10^{-2} \cdot b + 0{,}754 \cdot 10^{-5} \cdot c + 108{,}7 = 0\,,$$

$$(3) \quad 10{,}04a + 0{,}754 \cdot 10^{-2} \cdot b + 0{,}569 \cdot 10^{-5} \cdot c + \;82{,}0 = 0\,,$$

die jedoch beinahe nur um konstante Faktoren verschieden sind und deshalb eine direkte Berechnung der Größen a, b, c nicht ermöglichen.

Da es sich nur um die Bestimmung der Größe c handelt, wurden die vorhin graphisch ermittelten Werte a und b als Annäherungswerte in die 3 Gleichungen eingesetzt.

Dadurch ergaben sich 3 Werte von c, die aber sehr nahe gleich 0 sind, so daß sich nur feststellen läßt, daß b *und deshalb auch* Φ *innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit konstant sind.*

Nach den Definitionsformeln für a und b folgt aus den Werten:

---

1) O. W. Richardson, Phil. Trans. A. 201. p. 497. 1904.

$$a = 8{,}46 \quad \text{und} \quad b = -2{,}22 \cdot 10^4$$

$$\lg A' = 8{,}46; \quad A' = 28{,}8 \cdot 10^7; \quad A = \frac{1}{23} A' = 1{,}25 \cdot 10^7$$

und

$$\Phi = -\frac{b\,k}{\lg e} = \frac{2{,}22 \cdot 10^4 \cdot 1{,}35 \cdot 10^{-16}}{0{,}434} = 6{,}90 \cdot 10^{-12}.$$

Als reine Metallkonstanten ergeben sich also

$$\underline{A = 1{,}25 \cdot 10^7; \quad \Phi = 6{,}90 \cdot 10^{-12} \text{ Erg.}}$$

c) Genauigkeitsgrenzen der reinen Endwerte.

Zur Abschätzung der Genauigkeitsgrenzen, innerhalb welcher die erhaltenen Resultate behauptet werden können, verfahren wir folgendermaßen:

Da der Wert von Φ durch einen multiplikativen konstanten Fehler bei der Feststellung der Werte i_0 nicht beeinflußt wird, so kann Φ praktisch allein durch Fehler der Temperaturbestimmung gefälscht sein. Nehmen wir sogar an, die Höchsttemperatur 1200° C. sei um $\pm 20°$ unsicher, so würde dadurch das Intervall 1° nur um etwa 1,7 Proz. verkürzt oder verlängert erscheinen können. Dies würde eine ebensolche Veränderung des Ausdruckes $d \ln j_0 / dT$ [1]) herbeiführen, und es würde deshalb auch Φ um 1,7 Proz. falsch sein können, so daß wir für Φ erhalten:

$$6{,}78 \cdot 10^{-12} < \Phi < 7{,}02 \cdot 10^{-12}.$$

Denkt man sich etwa A berechnet aus Φ und dem Wert von j_0 bei 1100°, so würde sich mit Φ A verändern mit den Verhältniszahlen

$$e^{+\frac{0{,}12 \cdot 10^{-12}}{1{,}35 \cdot 1373 \cdot 10^{-16}}} : 1 : e^{-\frac{0{,}12 \cdot 10^{-12}}{1{,}35 \cdot 1373 \cdot 10^{-16}}},$$

d. h. im Verhältnis $1{,}9 : 1 : \frac{1}{1{,}9}$,

woraus sich für A folgende Grenzen ergeben:

$$0{,}66 \cdot 10^7 < A < 2{,}4 \cdot 10^7.$$

Die Genauigkeit aber, mit der die *Konstanz* der Größe Φ behauptet werden kann, ist viel größer. Ein konstanter

---

1) Es wird hier wieder die Formel (4), p. 39:

$$\Phi = k T^2 \frac{d \ln j_0}{d T} - \frac{k T}{2}$$

zugrunde gelegt.

multiplikativer Fehler bei der Bestimmung von T würde in Diagramm 5 nur den Maßstab der Abszissenabmessung, nicht aber den geradlinigen Verlauf der Punktfolge ändern können. Eine Krümmung der Geraden könnte nur dadurch bewirkt werden, daß der Maßstab der Abszisse an einigen Stellen zusammengedrängt bzw. auseinandergezogen würde. Dies käme einem *nicht konstanten multiplikativen Fehler* bei der Bestimmung von T und dadurch von $1/T$ gleich. Ein solcher könnte nun dadurch entstehen, daß die Eichkurve des zur Temperaturmessung verwendeten Thermoelementes Pt-PtRh eine andere als die sehr kleine angegebene Krümmung besäße, oder aber dadurch, daß der Eichwert der Skala des Instrumentes Th (Fig. 2) sich von Stelle zu Stelle sehr schwach änderte. Das erste ist sehr wenig wahrscheinlich, das zweite nicht beobachtet. Da aber die Eichung des Instrumentes Th nur etwa innerhalb der Grenze $\pm$ 1 Proz. genau ist, soll als ungünstigster Fall angenommen werden, es entginge dadurch der Beobachtung eine Veränderung des Eichwertes um 2 Proz., die sich linear auf die ganze Temperaturskala von 0 bis 1200° C. verteile. Dadurch könnte eine Veränderung von Φ auf 1° um $\pm 2/1200 \cdot 100$ seines Wertes gerade kompensiert werden, d. h. es entginge dem Experiment ein tatsächlich vorhandener Temperaturgang:

$$\frac{d\Phi}{dT} = \pm \frac{2}{12} \cdot 10^{-4}\,\Phi = \pm\, 0{,}17 \cdot 10^{-4}\,\Phi .$$

Der Wert $d\Phi/dT$ läßt sich also in folgender Grenze einschließen:

$$-\,0{,}17 \cdot 10^{-4}\,\Phi < \frac{d\Phi}{dT} < +\,0{,}17 \cdot 10^{-4}\,\Phi .$$

Die wahrscheinlichen Grenzen dürften aber viel enger liegen, und es ist ziemlich sicher anzunehmen, daß die Änderung $d\Phi/dT$ absolut genommen kleiner ist als $1 \cdot 10^{-5}\,\Phi$.

Da auch bei anderen Metallen eine Änderung von Φ mit der Temperatur nicht beobachtet zu sein scheint, werden wir Φ allgemein als konstant betrachten.

3. Die spontane Temperaturcharakteristik unter nicht reinen Verhältnissen.

a) Allgemeines.

Auch die nicht reine Glühelektrode liefert, wenn nur die positive Emission soweit abgeklungen ist, daß man den spon-

tanen Kurzschlußstrom als praktisch reinen Elektronenstrom ansehen kann, spontane Temperaturcharakteristiken, die in der Form:

$$j_0 = A \cdot T^{1/2} e^{-\frac{\Phi}{kT}}$$

darstellbar sind; die zugehörigen Konstanten A und Φ aber können, je nach dem durch die Verunreinigungen modifizierten Zustand der Glühelektrode, sehr verschieden ausfallen.

Es wurden sowohl mit dem älteren, als auch mit dem neueren Apparat unter den verschiedensten Umständen solche Charakteristiken aufgenommen. Die aus ihnen nach dem genannten graphischen Verfahren gewonnenen Konstanten A und Φ sind, soweit mit dem älteren Apparat aufgenommen, in Tab. VI, soweit mit dem neueren Apparat erhalten, in Tab. VII zusammengestellt worden. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wie stark die Elektrode in den verschiedenen Zuständen emittiert, wurde zu jedem Wertepaare A und Φ die bei einer Temperatur von 1000° C. vorhandene Kurzschlußstromdichte $j_{0(1000)}$ berechnet; wir wollen diese Größe kurz die *Emissionsstärke* nennen. Außer diesen 3 Größen sind ergänzende Beobachtungen von j_s bzw. j_s/j_0 beigefügt worden.

Die Verschiedenheit der in den Tabb. VI und VII wiedergegebenen Werte A und Φ ist, wie ausdrücklich betont werden muß, *nicht etwa auf Unterschiede des zwischen den Elektroden herrschenden Gasdruckes zurückzuführen.* Auch wenn Zustandsänderungen durch Zulassung von Luft herbeigeführt wurden, sind doch die Temperaturcharakteristiken selbst erst nach Wiederherstellung des Hochvakuums, nämlich bei Drucken die kleiner sind als 0,001 mm Hg, aufgenommen worden, bei denen, wie sich leicht durch Abstellen der Pumpe zeigen ließ, im Einklang mit unseren früheren Abschätzungen, die Erscheinung vom Druck völlig unabhängig war. In allen Fällen handelt es sich also um Zustandsänderungen der Elektrode selbst und die diesen entsprechenden Änderungen der Konstanten.

b) Die noch neue Elektrode.

Nr. 1, 2, Tab. VI gelten für eine noch neue Elektrode, die nur soviel ausgeglüht wurde, daß die positive Emission praktisch genügend abgeklungen ist, die aber, wie die hohen Werte

Tabelle VI.

Nummer d. Versuchs	Datum	A	Φ	j_0 1000° C.	Bemerkungen
1	13.	0,1	$3{,}4 \cdot 10^{-12}$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	Glühelektrode in noch neuem Zustand
2	14.	$1{,}9 \cdot 10^{3}$	$5{,}1 \cdot 10^{-12}$	$8{,}3 \cdot 10^{-9}$	j_s noch wenig konstant $j_s/j_0 > 5$
3	17.	$1{,}4 \cdot 10^{8}$	$7{,}08 \cdot 10^{-12}$	$5{,}5 \cdot 10^{-9}$	$j_s/j_0 = 1{,}5$. Ziemlich reiner Endwert
	17.	Einlassung von Luft.			
	18.	Wiederherstellung des Vakuums:			Bei $p = 0{,}1$ mm Hg und 978° Glühtemp. $j_0 = 3{,}5 \cdot 10^{-9}$ Amp. $j_s/j_0 = 12$
		nach kurzer Tätigkeit der Pumpe:			$p = 0{,}06$ mm Hg und 995° Glühtemp. $j_0 = 5 \cdot 10^{-9}$
		nach längerer Tätigkeit der Pumpe:			ca. $p = 0{,}0008$ mm Hg, 1010° Glühtemp. $j_0 = 20 \cdot 10^{-9}$
		nach weiter einstündig. Tätigkeit der Pumpe:			ca. $p = 0{,}0005$ mm Hg, 1010° Glühtemp. $j_0 = 70 \cdot 10^{-9}$
					j_0 steigt nicht mehr merklich, sondern hält sich konstant. Anschließend Charakteristik 4
4	18.	$1{,}0 \cdot 10^{10}$	$7{,}4 \cdot 10^{-12}$	$58 \cdot 10^{-9}$	$j_s/j_0 = 5$. Gas okkludiert. Außerdem aber starke adsorbierte Gasschicht
	19.	Zunächst dieselben Werte wie bei Charakteristik 4. Nach mehrstünd. Glühen:			
5	19.	$2{,}0 \cdot 10^{7}$	$6{,}5 \cdot 10^{-12}$	$58 \cdot 10^{-9}$	$j_s/j_0 = 4$. Gas hauptsächlich okkludiert
6	20.	$2{,}3 \cdot 10^{7}$	$6{,}5 \cdot 10^{-12}$	$71 \cdot 10^{-9}$	
	21.	Abermaliges mehrstündiges Glühen.			Verkleinerung des Wertes j_s/j_0. Vgl. Tab. VIII. Darauf:
7	21.	$1{,}8 \cdot 10^{8}$	$7{,}05 \cdot 10^{-12}$	$7{,}5 \cdot 10^{-9}$	$j_s/j_0 = 2$. Ziemlich reine Verhältnisse
8	24.	$7{,}75 \cdot 10^{7}$	$6{,}82 \cdot 10^{-12}$	$17{,}5 \cdot 10^{-9}$	Rückfall durch Neuaufnahme von Gasen während der Ruhe

j_s/j_0 zeigen, doch noch weit von dem rein metallischen Zustand entfernt ist. Nr. 3, Tab. VI ist identisch mit der unter ziemlich reinen Verhältnissen aufgenommenen, in Tab. IV ausführlich wiedergegebenen und besprochenen Charakteristik.

Unter ähnlichen Bedingungen, wie die Nrn. 1 und 2 in Tab. VI, sind die Nrn. 1, 2, 3, 4, Tab. VII, erhalten worden, während die Werte 5 derselben Tabelle identisch sind mit den ausführlich besprochenen Resultaten p. 41ff., die mit dem neuen Apparat unter reinsten Bedingungen erhalten wurden.

Tabelle VII.

	Datum	A	Φ	j_0 1000° C.	Bemerkungen
1)	26./9. 13	7,2	$2{,}92 \cdot 10^{-12}$	$8{,}5 \cdot 10^{-6}$	
2)	19./10. 13	$2{,}3 \cdot 10^{3}$	$5{,}58 \cdot 10^{-12}$	$0{,}87 \cdot 10^{-9}$	
			Pause.		
	Anschließend an die Untersuchungen über das Abklingen der positiven Emission (II A):				
3)	9./11. 13	$3{,}9 \cdot 10^{6}$	$6{,}67 \cdot 10^{-12}$	$1{,}74 \cdot 10^{-9}$	$j_s/j_0 = 1{,}6$
4)	10./11. 13	$5{,}6 \cdot 10^{6}$	$6{,}73 \cdot 10^{-12}$	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	$j_s/j_0 = 1{,}6$
5)	12./11. 13	$1{,}25 \cdot 10^{7}$	$6{,}90 \cdot 10^{-12}$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	$j_s/j_0 = 1{,}2$ reine Endwerte.

Wie der Vergleich der Nrn. 1, 2, Tab. VI mit 3 derselben Tabelle und der Nrn. 1, 2, 3, 4, Tab. VII, mit 5 daselbst zeigt, besitzt die noch neue Elektrode gegenüber dem reinen Endzustand große Emissionsstärke j_0, bei kleineren Werten A und Φ. Mit öfterem Glühen nimmt dann die Emissionsstärke allmählich ab, A und Φ wachsen und j_s/j_0 nähert sich, kleiner werdend, dem Werte 1.

c) Künstliche Beeinflussung durch Zulassung von Luft.

Die Versuchsreihen 4, 5, 6, 7, Tab. VI sind nach folgender Behandlung erhalten worden. Es war in den Apparat absichtlich Luft bis zu einem Druck von 1 mm Hg eingelassen worden, die dann während einiger Glühstunden und während einer Nacht in kaltem Zustand auf die Glühelektrode gewirkt hatte und darauf wieder weggepumpt worden war.

Wie die darauf folgenden Notizen vom 18., in Tab. VI, zeigen, ist danach der spontane Kurzschlußstrom noch nicht

erheblich größer als in reinem Zustand, doch hat j_s/j_0 schon wieder einen merklich höheren Wert angenommen. Erst im Laufe mehrstündigen Glühens bei hohem Vakuum steigt der spontane Kurzschlußstrom auf etwa den zehnfachen Betrag seines unter reinen Verhältnissen beobachteten Wertes und hält sich dort einigermaßen konstant.

Die dann aufgenommene Charakteristik 4 zeigt etwas höhere Werte A und Φ als in reinem Zustand, und auch am nächsten Tage werden diese selben Werte noch einmal angetroffen (jedoch nicht verzeichnet); doch verschoben sich an diesem Tage während mehrstündigen Glühens die Verhältnisse so, daß am Ende dieser Glühperiode Charakteristik 5 erhalten wurde, die schon wieder kleinere Werte A und Φ zeigt, als in reinem Zustand und insofern etwa der Charakteristik 2 derselben Tabelle der noch neuen Elektrode vergleichbar ist. Diese selben Werte lieferte die am nächsten Tage aufgenommene Charakteristik 6.

Erst nach einer weiteren, *längeren* Glühperiode wurden am 21. die unter Nr. 7 verzeichneten, dem reinen Endzustand wieder nahekommenden Werte erhalten. Diese letzte Glühperiode ist besonders zu einer genauen Prüfung unseres Kriteriums für Reinheit geeignet. Die in dieser Zeit abgelesenen Werte i_s und i_0 und die aus ihnen berechneten Verhältniszahlen j_s/j_0 (= $\frac{1}{2}\, i_s/i_0$; alter Apparat) sind in Tab. VIII dargestellt worden. Man sieht daran sehr deutlich, wie mit allmählich nach dem reinen Endwert abnehmender Kurzschlußstromstärke auch die Zahlen j_s/j_0 immer kleiner werden, um schließlich bei einem etwa bei 2 gelegenen Wert Halt zu machen, der unter diesen Bedingungen, d. h. vor allem bei dieser Temperatur nicht mehr unterschritten werden konnte.

Tabelle VIII.

Glühdauer	i_0 (1 = 10^{-9})	i_s (1 = 10^{-9})	i_s/i_0	j_s/j_0	Bemerkungen t = Glühtemp.
0	34,5	220	6,4	3,2	
44 Minuten	22,4	142	6,35	3,175	965° C.
60 „	18,8	101	5,38	2,69	
Die Glühtemperatur wird allmählich auf 997° C. gesteigert.					
235 Minuten	16,5	64,0	3,88	1,94	997° C.
300 „	18,0	78,8	4,37	2,185	998° C.

d) Rückfall.

Versuch 8, Tab. VI endlich zeigt eine Charakteristik, die nach einigen Tagen der Ruhe aufgenommen worden ist, während welcher Zeit sich wieder etwas Gas bis zum Druck $p = 0{,}05$ mm angesammelt hatte. Die nach Wiederherstellung des hohen Vakuums erhaltene Charakteristik zeigt abermals größere Emissionsstärke und kleinere Werte A und Φ und größeres j_s/j_0. Wir haben es hier also mit einem durch die geringe Gasaufnahme veranlaßten Rückfall zu tun.

e) Die mit Salpetersäure behandelte Elektrode.

Anschließend an die Endwertversuche des neuen Apparates wurde das ganze Gefäß mitsamt Elektroden und Zuführungen eine Viertelstunde energisch mit konzentrierter Salpetersäure ausgekocht, gespült, getrocknet und wieder eingebaut. Eine so behandelte Platinelektrode zeigt nach Wilson ein wesentlich anderes Verhalten als in gewöhnlichem Zustand.[1])

Tatsächlich ergab sich, daß der Zustand der Glühelektrode durch diese Behandlung völlig geändert worden war. Sie lieferte vor allem eine *auffallend starke positive Emission*. Die spontanen Kurzschlußströme waren bei allen Temperaturen positiv, und auch durch Hilfsspannungen ließen sich nur starke positive Ströme, dagegen *keine bemerkenswerten negativen* Ströme erzwingen.

Es wurde versucht, diese positive Emission wie früher durch dauerndes Glühen bei gutem Vakuum zu beseitigen. Dies gelang auch in einer 20 Stunden dauernden Glühperiode bei 1000° C. soweit, daß der positive Sättigungsstrom von etwa $6000 \cdot 10^{-8}$ auf $240 \cdot 10^{-8}$ Amp. zurückging, doch ging die Annäherung an diesen Wert asymptotisch vor sich, so daß schließlich keine Hoffnung bestand, den Effekt auf diese Weise zu entfernen. Der verbleibende Restwert ist etwa 10mal so groß, als er für dieselbe Temperatur für die positive Emission einer frischen Elektrode im natürlichen Zustand beobachtet wird. Die Beseitigung der positiven Emission gelang in vorliegendem Falle nur soweit, daß der spontane Kurzschlußstrom gerade eben negativ wurde, aber doch noch viel geringere Werte hatte, als er für die reine Elektrode beobachtet wird;

1) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 202. p. 243. 1904.

überdies ging er, wenn er dauernd eingeschaltet blieb, innerhalb kurzer Zeit auf 0 zurück.

Schließlich wurde versucht, ob nicht etwa durch Zulassung von *Wasserstoff* die Elektronenemission von neuem gesteigert werden könnte. Aber weder längere Einwirkung im glühenden, noch solche in kaltem Zustande vermochte an den bestehenden Verhältnissen irgend etwas zu ändern.

Es war nicht möglich, in diesem Zustande *eine brauchbare spontane Temperaturcharakteristik zu erhalten.* Wurde nämlich die Temperatur gesteigert, so stieg zwar der negativ gewordene spontane Kurzschlußstrom zuerst schnell, später aber langsamer an, erreichte bei derjenigen Höchsttemperatur, bei der man zur Vertreibung der positiven Emission geglüht hatte, ein Maximum und fiel von diesem bei weiterer Temperatursteigerung ab, um schließlich bei noch höherer Temperatur wieder positiv zu werden. D. h. für die höhere Glühtemperatur gewann die positive Emission von neuem die Oberhand. Sie auch bei der höheren Temperatur durch dauerndes Glühen bei dieser zu beseitigen, überstieg aber die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer der Heizeinrichtung.

D. Diskussion und Zusammenfassung.

1. Geltung der thermodynamischen Ableitung des Emissionsgesetzes für die unreine Elektrode.

Es soll nun versucht werden, die sämtlichen mitgeteilten Versuche unter einem einheitlichen theoretischen Bild zu ordnen. Wir gehen dazu aus von dem schon öfter betonten Gesichtspunkt, daß *nicht eigentlich das Metall selbst,* sondern das aus diesem und irgend welchen Verunreinigungen bestehende *Gesamtgebilde* als emittierendes *System* anzusehen ist. Für ein solches gilt die von Wilson angegebene thermodynamische Ableitung des Emissionsgesetzes ebenso wie für eine *reine* Elektrode, solange nur der Vorgang der Elektronenverdampfung rein thermischer Natur bleibt, solange also beispielsweise nicht auch chemische Energiequellen (z. B. etwa Reaktionen zwischen den Verunreinigungen unter sich) und auch nicht elektrische Vorgänge (z. B. seitens des Heizstromes bei elektrischer Heizung oder seitens einer Hilfsspannung) dabei mitspielen. Daraus folgt, daß auch für die unreine Elektrode in der formal bestätigten Formel:

$$j_0 = A\,T^{1/2}\,e^{-\frac{\Phi}{kT}}$$

der Größe Φ die Bedeutung der mittleren Austrittsarbeit oder, was dasselbe ist, der inneren latenten Verdampfungswärme zukommt, während A durch den Elektronenmechanismus und Elektronengehalt im Innern *irgendwie* bedingt ist.

(Diese prinzipielle Betrachtung würde auch für den Fall gelten, wo gleichzeitig positive Ionen emittiert werden, wenn man dann nur unter j_0 nicht den gesamten Kurzschlußstrom, sondern den lediglich der Elektronenemission entsprechenden *negativen Anteil* des spontanen Kurzschlußstromes allein versteht.)

2. Okklusion und Adsorption von Gasen.

Bei einer *bestimmten Zusammensetzung* besitzt dann das emittierende System, wie wir gesehen haben, eine *bestimmte Temperaturcharakteristik*, d. h. *bestimmte Konstante A* und Φ. Die Zusammensetzung der Glühelektrode ist im allgemeinsten Fall bestimmt: 1. durch *innerlich* aufgenommene Fremdstoffe; 2. durch die öfter erwähnte, an die Oberfläche *angelagerte* Schicht, auf deren Vorhandensein wir wegen des von 1 abweichenden Wertes j_s/j_0 schließen mußten.

Sehen wir zunächst von denjenigen Fällen ab, in denen die gleichzeitig vorhandene positive Emission besondere Verhältnisse bedingt, so zeigen unsere Versuche zunächst *allgemein, daß die unreine Elektrode eine höhere Emissionsstärke besitzt als die metallisch reine.* Dies gilt sowohl für die noch neue Elektrode (1, 2, Tab. VI; 1, 2, 3, 4, Tab. VII) als auch für die ausgeglühte nach erneuter Gaszufuhr, sei es, daß diese zufällig in geringem Maße in kaltem Zustand (8, Tab. VI), sei es, daß sie absichtlich in stärkerer Einwirkung in glühendem Zustand erfolgt (4, 5, 6, Tab. VI).

In allen diesen Fällen ist zugleich die Austrittsarbeit Φ *kleiner als bei der rein metallischen Elektrode*; nur in einem Fall, nämlich bei der ersten nach der Zulassung von Luft erhaltenen Charakteristik (4, Tab. VI) ist Φ *größer* als unter reinen Verhältnissen.

Untersuchen wir nun diesen Zustand etwas näher, indem wir auf die dieser Charakteristik voraufgehenden Beobachtungen von j_0 zurückgreifen. Es wurden (vgl. Tab. VI) am Morgen des 18. die Versuche bei einem Druck $p = 0{,}1$ mm Hg

begonnen. Dabei war j_0 ebenso groß wie im reinen Zustand, und nur der hohe Betrag $j_s/j_0 = 12$ gab Kunde davon, daß man es nicht mit diesem zu tun hatte. Der im Vergleich mit den hernach beobachteten Beträgen geringe Wert der Emission ist jedoch nicht lediglich durch die Zurückhaltung durch Gasmoleküle *zwischen den Elektroden* zu erklären. Denn auch bei einem Druck $p = 0{,}0008$, bei dem erfahrungsgemäß ein Einfluß des Druckes längst nicht mehr vorhanden ist, und bei der konstanten Glühtemperatur 1010° C. steigt der spontane Strom innerhalb einer weiteren Glühstunde von 20 auf 70 Einheiten gleichmäßig und stetig an. Dieser Anstieg sieht vielmehr gerade so aus, als ob anfänglich etwa an der Oberfläche des Metalles eine Hemmung von dauerhafterem Charakter vorhanden gewesen wäre, bei deren allmählicher Entfernung durch anhaltendes Glühen in hohem Vakuum nach und nach die an sich beträchtliche Elektronenemission der unreinen Elektrode frei geworden wäre.

Eine solche Hemmung ist, wie ich glaube, am einfachsten folgendermaßen zu erklären. Es ist bekannt, daß Metalle an ihrer Oberfläche Gase bis zu einem Druck von mehreren Atmosphären zu adsorbieren vermögen. Eine solche Adsorption wird vermutlich, wenn auch in geringerem Maße, auch dann eintreten, wenn ein Metall einige Zeit bei Anwesenheit von Gasen geglüht wird. Während des Glühens in Luft vom Druck $p = 0{,}1$ mm Hg wird also die Platinelektrode Gase adsorbiert haben, die auch nach Wiederherstellung des hohen Vakuums und bei fortgesetztem Glühen nur langsam wieder abgegeben werden. Selbst wenn diese adsorbierte Schicht im vorliegenden Falle nur einen Druck von einigen Millimetern Hg haben sollte, so würde bei solcher Dichte die Schicht imstande gewesen sein, eine aus dem Metallinnern stammende, stärkere Elektronenemission bis auf den beobachteten geringeren Betrag abzuschwächen. Mit der Entfernung dieser adsorbierten Schicht mußte dann der spontane Strom im selben Maße ansteigen, als die Oberfläche wieder freier wurde. Der von der adsorbierten Schicht durchgelassene Teil der Elektronen aber muß naturgemäß eine höhere Austrittsarbeit Φ zu leisten haben, wie er tatsächlich in der unmittelbar anschließend aufgenommenen Charakteristik 4 noch festgestellt werden konnte.

Ist diese Deutung richtig, so wird anzunehmen sein, daß

adsorbierte Gasschichten, und wahrscheinlich allgemeiner jegliche an die Oberfläche *angelagerten* Verunreinigungen, die Elektronenemission nicht erhöhen, sondern herabsetzen. Daraus aber folgt, daß die bei der unreinen Elektrode beobachtete stärkere Elektronenemission nicht der Mitwirkung solcher *angelagerter* Schichten, sondern derjenigen des *okkludierten* Gehaltes an Fremdstoffen zu verdanken ist.

Wir kommen so zu folgender These:

Eine Elektrode von vorwiegend okkludiertem Gehalt an Fremdstoffen zeigt, wenn keine positive Emission vorhanden ist, stets kleinere Austrittsarbeit Φ und größeres Emissionsvermögen als in reinem Zustand. Wir können eine solche Elektrode wie eine Legierung des Metalles mit den Fremdstoffen ansehen, der eine geringere latente Verdampfungswärme Φ und ein höherer Elektronendampfdruck zukommt als dem reinen Metall.

Dieser Zustand kann aber durch die gleichzeitige Anwesenheit einer an die Oberfläche angelagerten Schicht so modifiziert werden, daß unter Vergrößerung der Austrittsarbeit der Elektronenaustritt bis auf einen bedeutend kleineren Betrag abgeschwächt wird.

Tatsächlich gelingt es von dieser Vorstellung aus, alle die in den beiden Tabellen verzeichneten Versuchsresultate zu verstehen.

Meist befindet sich die unreine Elektrode in einem Zustand, in dem die hemmende Wirkung der ja stets vorhandenen angelagerten Schicht gegen die die Emission steigernde des okkludierten Gehaltes zurücktritt. Wir können diesen Zustand als den *regulären* der nicht ganz reinen Platinelektrode bezeichnen. In diesem Zustand befindet sich stets eine neue Elektrode, wenn man die positive Emission genügend weit beseitigt hat, und in ihn führt auch eine langsame Gasaufnahme seitens der kalten Elektrode, wie Versuch 8 (Tab. VI) zeigt, aus dem reinen Endzustand von selbst zurück.

Wenn daher bei Charakteristik 4 (Tab. VI) die Wirkung einer starken adsorbierten Schicht beobachtet wurde, so scheint dies darauf zurückzuführen zu sein, daß die Gasaufnahme *während des Glühens*, also bei viel innigerer Berührung erfolgte, als bei kalter Elektrode. Bei dieser Gelegenheit wird aber zweifellos auch Gas *okkludiert* worden sein, das dann natürlich viel langsamer entweicht, als das adsorbierte, so daß bei Beseitigung dieses letzteren die Elektrode sich abermals in jenen

regulären Zustand begeben muß, in dem Gas vorwiegend okkludiert vorhanden ist, und in dem die Elektrode wegen kleinerer Austrittsarbeit Φ immer noch stärker emittiert als in reinem Zustand.

Aus diesem regulären Zustand führt, wie man sieht, fortgesetztes Glühen, dadurch, daß sich allmählich auch das okkludierte Gas entfernt, in allen Fällen zum rein metallischen Zustand.

Alle diese Zustandsänderungen werden von entsprechenden Änderungen der Konstanten A und Φ in bestimmter eindeutiger Weise begleitet: *Φ wird durch okkludierten Gehalt verkleinert, durch adsorbierten vergrößert; die Konstante A folgt dabei den Änderungen von Φ stets im selben Sinne.*

3. Zustand bei starker positiver Emission.

Bei der soeben durch Gasaufnahme bewirkten künstlichen Beeinflussung ist es wohl möglich, einen Zustand ähnlich demjenigen hervorzurufen, den man bei der neuen Elektrode nach Beseitigung der positiven Emission anzutreffen pflegt, jenen als regulär bezeichneten Zustand, der durch erhöhte Emission bei kleiner Austrittsarbeit charakterisiert ist; aber es ist nicht möglich, auf diese Weise jenen ganz zu Anfang beobachteten Zustand zurückzurufen, in dem man die vorherrschend positive Emission beobachtet. Nach Versuchen von Richardson[1]) scheint man nun annehmen zu dürfen, daß die positive Emission hauptsächlich durch die Verdampfung der in einer neuen Elektrode stets in Spuren vorhandenen leichter flüchtigen Stoffen, Verbindungen von Leichtmetallen, besonders Alkalisalzen, zustande kommt. Danach erscheint es aber durchaus verständlich, wenn die einmal abgeklungene positive Emission durch so schwache Mittel, wie die Aufnahme von Gasen, nicht mehr zurückgerufen werden kann.

Es gelingt dies aber unter der das Metall viel stärker angreifenden Wirkung der Salpetersäurebehandlung. Die so neu geschaffene positive Emission ist, verglichen mit jener natürlichen, im Anfangszustand beobachteten, sogar außerordentlich groß und bedeutend dauerhafter.

---

1) O. W. Richardson, Phil. Mag. **20.** p. 981. 1911.

Schon Richardson hat gegenüber der Wilsonschen Auffassung, daß die Platinelektrode durch die genannte Behandlung *metallisch reiner* und *deshalb* weniger glühelektrisch wirksam würde, die Vermutung ausgesprochen, die durch die Salpetersäurebehandlung verringerte Elektronenemission sei nur eine scheinbare, nämlich dadurch bewirkt, daß sich an der Oberfläche des Metalles eine Sauerstoffschicht bilde, die die aus dem Innern kommenden Elektronen festhalte.

Das Wesentliche dieser Auffassung scheint mir darin gelegen zu sein, daß sich danach die mit Salpetersäure behandelte Elektrode nicht in einem metallisch reineren, sondern in einem durch Mitwirkung anderer Stoffe komplizierten Zustand, also in einem *unreineren* Zustand, befände.

Der durch die Salpetersäurebehandlung hervorgerufene Zustand wird hier also durch die allgemein beobachtete, hemmende Wirkung einer adsorbierten Schicht erklärt. Andererseits aber läßt sich das Verschwinden der Elektronenemission auf das Vorhandensein der positiven Emission zurückzuführen. Wir haben ja früher festgestellt (vgl. II, A), daß diese sich der Elektronenemission nicht einfach überlagert, sondern den Elektronenaustritt hindert. Diese Wirkung ist vielleicht so zu verstehen, daß die aus dem Innern verdampfenden Stoffe als positive Ionen sich vor ihrer völligen Loslösung von der Elektrode in deren Oberfläche ansammeln und dort mechanisch und elektrostatisch die Elektronenemission auffangen.

Daß diese positiven Ionen mit der von Richardson vermuteten Sauerstoffschicht identisch seien, ist zwar nach der von Richardson[1]) beobachteten spezifischen Ladung nicht ausgeschlossen, jedoch wegen der außerordentlichen Hartnäckigkeit und auch wegen der Unempfindlichkeit gegen Wasserstoffzufuhr ziemlich unwahrscheinlich. Es erscheint plausibler, anzunehmen, daß durch die Salpetersäurebehandlung das ganze Elektrodenmaterial mehr in die Tiefe gehend angegriffen und irgendwie umgestaltet wird, so daß sich positive Ionen *aus dem Innern* loslösen können.

Nach dieser Auffassung ist dann der durch die Salpetersäurebehandlung hervorgerufene Zustand von dem anfänglich bei einer ganz neuen Elektrode angetroffenen nur seiner Stärke nach, im übrigen aber *nicht wesentlich* verschieden.

1) O. W. Richardson, Phil. Mag. **20.** p. 545. 1910.

Könnte man unter diesen Bedingungen den wenn auch geringen negativen Anteil des spontanen Kurzschlußstromes allein beobachten und für diesen die Temperaturcharakteristik bestimmen, so würde zu erwarten sein, daß wegen der hemmenden Wirkung der an der Oberfläche vorhandenen positiven Ionenschicht Φ sehr groß ausfällt. Tatsächlich ergaben auch die von Wilson mit *Sättigungsstrom* erhaltenen Charakteristiken Werte Φ_s, die erheblich größer sind als in reinem Zustand (vgl. Tab. XII am Ende dieses physikalischen Teiles). Inwieweit auch die mit Sättigungsstrom bestimmte Größe Φ_s als ein Maß für die Austrittsarbeit angesehen werden kann, wird weiter unten besprochen werden.[1])

4. Der reine Endzustand.

Wie unsere Versuche zeigen, gelingt es im allgemeinen, durch dauerndes Glühen die Elektrode in den regulären unreinen Zustand überzuführen, und aus diesem durch fortgesetztes Glühen den metallisch reinen Zustand weitgehend anzunähern. Daß dies auch für die mit Salpetersäure behandelte Elektrode gelungen wäre, wenn die Heizeinrichtung die Erreichung höherer Glühtemperaturen gestattet hätte, geht daraus hervor, daß sich durch 20stündiges Glühen bei 1000° C. der Zustand schon deutlich in der Richtung nach dem regulären Zustand hin verschoben hat.

Die Annäherung an den rein metallischen Zustand aus dem regulären geschieht, wie man aus den Tabellen erkennt, stets so, daß A und Φ wachsend, j_0 abnehmend, bestimmten Grenzwerten zustreben, während sich gleichzeitig j_s/j_0 dem Wert 1 nähert.

Diese Annäherung an den Endzustand wurde dreimal beobachtet. Die drei Endwertcharakteristiken sind Tab. VI, Nr. 3 u. 7, Tab. VII, Nr. 5. Dabei stimmen die Endwertkonstanten Tab. VI, Nr. 3 u. 7, unter sich befriedigend überein, weichen jedoch von denjenigen der Tab. VII, Nr. 5 etwas ab. Bei der Ungenauigkeit der mit dem älteren Apparat möglichen Bestimmung von A und Φ werden wir uns allerdings auf den Vergleich der direkt beobachteten Emissionsstärken beschränken müssen. Man erkennt dann, daß die im Endzustand mit dem neuen Apparat beobachtete Emissionsstärke

1) Vgl. p. 62ff.

kleiner ist als die mit dem alten Apparat beobachtete. Diese Tatsache ist aber leicht verständlich dadurch, daß man eben mit dem neuen Apparat, wie der Wert $j_s/j_0 = 1{,}1$ zeigte, dem metallischen Zustand durch die Erreichung höherer Temperaturen viel näher kommen konnte als mit dem älteren, für den j_s/j_0 nicht unter 2 bzw. 1,5 herunterging.

Wir werden deshalb die Konstanten A und Φ des Endzustandes 5 Tab. VII als diejenigen zu betrachten haben, die denen des reinen Metalles von allen am nächsten kommen.

Der in diesem reinen Endzustand beobachtete Kurzschlußstrom ist gegen die geringste Zustandsänderung, wie sie z. B. stets bei Verschlechterung des Vakuums eintreten muß, äußerst empfindlich, jedoch durch noch so langes und öfteres Glühen nicht mehr merklich zu verkleinern. Es geht dies am besten aus folgender Tabelle hervor.

Tabelle IX.

Tag der Beobachtung	i_0 bei 1200° C.
9.	$0{,}95 \cdot 10^{-5}$ Amp.
	nach 2stünd. Glühen:
	$1{,}20 \cdot 10^{-5}$
10.	$0{,}975 \cdot 10^{-5}$
12.	$1{,}01 \cdot 10^{-5}$
	nach 1stünd. Glühen:
	$1{,}56 \cdot 10^{-5}$
	nach $2^1/_2$stünd. Glühen:
	$1{,}38 \cdot 10^{-5}$

i_0 bedeutet den an verschiedenen Tagen beobachteten spontanen Kurzschlußstrom, den die 23 qcm große Glühfläche des neuen Apparates bei 1200° C. lieferte.

Wie man sieht, werden Tag für Tag nahe dieselben Werte für i_0 angetroffen, die, sei es durch Änderungen des Reinheitsgrades, sei es durch kleine Temperaturunterschiede etwas schwanken, *keinesfalls aber Neigung zeigen, im ganzen zu fallen.* Wir haben es also sicherlich zum mindesten mit einem *praktisch* unveränderlichen Zustand zu tun.[1]) Wenn es nun vielleicht auch möglich ist, durch besondere Hilfsmittel (extremstes Vakuum, höhere Glühtemperatur) dem metallischen Zustand

1) Diese Tatsache berechtigte dazu, die in Diagramm 2 gezeichnete Kurve in der genannten Form zu extrapolieren.

noch etwas näher zu kommen, so scheint mir doch die ganze Art und Weise, in der hier die glühelektrischen Größen nach diesem Zustand konvergieren, genügend überzeugend dafür zu sprechen, *daß ein bestimmter von 0 verschiedener Elementareffekt des reinen Metalles tatsächlich existiert, und daß die hier gemessenen Konstanten von denjenigen des reinen Metalles nicht mehr merklich verschieden sein können.*

5. Vergleich der spontanen Konstanten mit denen der Sättigungsstrommethode.

Da im *reinen Endzustand*, wie beobachtet, spontaner Strom und Sättigungsstrom identisch werden, müssen auch die aus der Endwertcharakteristik berechneten spontanen Konstanten A und Φ mit denjenigen Konstanten A_s und Φ_s übereinstimmen, die unter ebenso reinen Bedingungen mit Sättigungsstrom erhalten werden.

Die bis jetzt bekannten Konstanten A_s und Φ_s sind zusammen mit den daraus für 1000° C. berechneten Sättigungsstromdichten j_s, die wir als die Emissionsstärke bei Sättigung bezeichnen können, in Tab. XII am Ende dieses Teiles zusammengestellt. Die von uns gefundenen reinen Endwerte $A = 1{,}25 \cdot 10^7$, $\Phi = 6{,}90 \cdot 10^{-12}$, $j_0 = 1{,}6 \cdot 10^{-9}$ stimmen am besten mit den von Richardson gefundenen $A = 1{,}2 \cdot 10^7$, $\Phi = 6{,}65 \cdot 10^{-12}$, $j_s = 6{,}8 \cdot 10^{-9}$ überein. Der Vergleich wird allerdings besser nicht hinsichtlich der erst aus den Versuchen berechneten Konstanten, sondern hinsichtlich der unmittelbar beobachteten Emissionsstärke vorgenommen werden.

Die etwas höhere Emissionsstärke sowie der kleinere Wert Φ_s Richardsons sprechen dafür, daß die Richardsonsche Charakteristik bei nahezu, aber nicht ganz reinen Verhältnissen aufgenommen worden ist. Sie würde etwa einem Zustande nahe kommen, wie er durch die Charakteristiken 5 u. 6, Tab. VI, gekennzeichnet ist, und der etwa zwischen den Charakteristiken 2 und 3 derselben Tabelle gelegen sein mag.

Aber auch unter nicht ganz reinen Verhältnissen werden bei Platin die spontanen und die Sättigungskonstanten nahe übereinstimmen müssen; da in allen diesen Fällen, wie schon damals bei dem speziellen Beispiel auf p. 39 hervorgehoben, eine von der Temperatur unabhängige Proportionalität zwischen spontanem Strom und Sättigungsstrom besteht, müssen die Konstanten Φ *und* Φ_s *genau,* A und A_s bis auf diesen im Ver-

gleich mit den großen Schwankungen dieser Größe an sich kleinen Proportionalitätsfaktor gleich sein.

Bei Benutzung dieser wichtigen (allerdings zunächst nur für Platin geltenden) Tatsache können leicht auch die übrigen in Tab. XII verzeichneten, bei Sättigung erhaltenen Resultate zur Ergänzung unserer spontanen Untersuchungen herangezogen werden. Die von Wilson an der in Wasserstoff glühenden Platinelektrode gemachten Beobachtungen beispielsweise zeigen, wie von uns allgemein beobachtet wurde, daß durch Gasaufnahme die Elektronenemission erheblich gesteigert werden kann. Diese Steigerung ist allerdings für geringen Wasserstoffgehalt, d. h. geringe Gasdrucke nur etwa ebenso groß wie bei Aufnahme von Luft; doch gestatteten die Sättigungsstromversuche, den Einfluß des Wasserstoffgehaltes auch bis zu Gasdrucken zu verfolgen, für die eine spontane Untersuchung wegen der Verminderung der freien Weglänge der Elektronen illusorisch würde. Man sieht, eine in Wasserstoff glühende Platinelektrode verhält sich wie eine solche von *vorwiegend okkludiertem* Gehalt, und zeigt dementsprechend höhere Emissionsstärke bei *kleineren Konstanten* A und Φ.

Das Gegenstück dazu bilden die ebenfalls von Wilson gemachten, schon erwähnten Beobachtungen an der mit Salpetersäure behandelten Elektrode. Die Elektronenemission ist hier sehr viel geringer als bei der gewöhnlichen Elektrode; gleichzeitig aber sind A_s *und* Φ_s *groß*. Eine solche Elektrode verhält sich also wie diejenige, an deren Oberfläche Fremdstoffe *angelagert* (vielleicht Gase adsorbiert) sind, die möglicherweise mit positiven Ionen identisch sein können.

Ob auch die von Deininger erhaltenen höheren Werte A_s und Φ_s vielleicht auf eine Behandlung mit Salpetersäure zurückzuführen sind, konnte aus jener Arbeit nicht ersehen werden.

6. Zusammenstellung der verschiedenen Zustände.

Die Platinelektrode kann also in folgenden Zuständen angetroffen werden:

I. Zustand: Geringe Elektronenemission bei starker positiver Emission. j_0[1]) klein. A und Φ groß. j_s/j_0 groß.

Erklärung: An die Oberfläche angelagerte positive Ionen

1) Ist bei vorwiegend positiver Emission der spontane Kurzschlußstrom positiv, so möge man hier unter j_0 den negativen Anteil für sich genommen verstehen.

hemmen unter Vergrößerung der Austrittsarbeit den Elektronenaustritt.

Vorkommen: Die erstmalig geglühte gewöhnliche und die mit Salpetersäure behandelte Elektrode.

II. Zustand: Nach Verschwinden der positiven Emission, bei Vorhandensein okkludierter und angelagerter Fremdstoffe.

A. Okkludierte, vorwiegend aber angelagerte Stoffe. j_0 gleich oder größer, A und Φ größer als im reinen Zustande. j_s/j_0 groß.

Erklärung: Die durch den okkludierten Gehalt an sich stärkere Emission wird unter Erhöhung der Austrittsarbeit durch die der Oberfläche vorgelagerten Schichten teilweise unwirksam gemacht.

Vorkommen: Charakteristik 4, Tab. VI, unmittelbar nach Glühen bei Anwesenheit von Gasen.

B. Vorwiegend okkludierter Gehalt von Fremdstoffen, geringe vorgelagerte Schicht. j_0 größer, A und Φ kleiner als im reinen Fall. j_s/j_0 größer als 1.

Erklärung: Regulärer Fall einer Legierung des Metalles mit den innerlich aufgenommenen Fremdstoffen. Höherer Elektronendampfdruck bei geringerer Austrittsarbeit.

Vorkommen: Die noch neue Elektrode. Die aus dem reinen Endzustand durch erneute geringe Gasaufnahme modifizierte (Rückfall). Die durch stärkere Gasaufnahme modifizierte Elektrode, nach Beseitigung der adsorbierten Schicht.

III. Zustand: Reiner Endzustand.

Aus Zustand II B durch fortgesetztes Glühen anzunähern, indem A und Φ wachsen, j_0 abnimmt und j_s/j_0 sich dem Werte 1 nähert.

Grenzwert: Idealer, rein metallischer Zustand, nach Entfernung aller okkludierten und angelagerten Fremdstoffe; spontaner Strom und Sättigungsstrom identisch. $A = A_s = 1{,}25 \cdot 10^7$; $\Phi = \Phi_s = 6{,}90 \cdot 10^{-12}$.

III. Versuche mit Nickel.

A. Versuchsbedingungen.

Um nach derselben Methode wie Platin auch Nickel zu untersuchen, wurden in dem neueren Apparat die Platinelektroden durch Nickelelektroden derselben Dimensionen ersetzt. Diese Nickelelektroden bestanden aus besonders reinem Nickel.

Firma Heraeus gibt an, daß das Metall höchstens 1 Proz. Verunreinigungen enthalten könne, als welche hauptsächlich Eisen und Kobalt in Betracht kommen. Als Zuleitungen wurden *auch jetzt Platindrähte* verwendet, die zusammen mit Platinrhodiumdrähten ganz analog wie bei den Platinversuchen die Temperaturen der Elektroden zu bestimmen gestatteten. Als Glühelement betrachtet, ist deshalb die Anordnung nicht streng gleichartig mit derjenigen, wie sie bei den Platinversuchen benutzt wurde. Die beiden Nickelelektroden sind jetzt nicht wieder mit Nickel, sondern mit Platin zu einem äußeren Kreis verbunden. Zwischen den beiden Nickelelektroden herrscht also eine Potentialdifferenz, gebildet durch die Differenz der Kontaktspannungen zwischen Nickel und Platin und einer möglicherweise vorhandenen Thomsonspannung. Die Gesamtheit dieser Spannungen ist aber nur von der Größenordnung der thermoelektrischen Kraft des Thermoelementes Platin-Nickel, vermindert um eine Thomsonspannung, also jedenfalls so klein, daß sie ebenso wie beispielsweise der Ohmsche Spannungsabfall längs des Galvanometerwiderstandes vernachlässigt werden kann.

(Die strengere Begründung kann ebenfalls erst in einem späteren Kapitel erfolgen.)

Wir können deshalb diese Anordnung doch vollkommen als gleichwertig mit einer solchen ansehen, bei der die beiden Nickelelektroden durch Nickeldrähte miteinander zum äußeren Kreis verbunden wären.

In Anbetracht der ausführlichen Darstellung der Platinversuche sollen hier nur die Resultate im großen und ganzen mitgeteilt werden.

B. Die positive Emission.

Die positive Emission ging so rasch zurück, daß ihre genaue Untersuchung weder möglich war, noch verlohnt hätte.

C. Das Verhältnis vom spontanen Strom zum Sättigsungstrom.

Nach Abklingen der positiven Emission wurden in kurzer Zeit sehr konstante, ruhige Verhältnisse erzielt. Die 23 qcm große Glühfläche gab dann bei 1000° C. einen spontanen Kurzschlußstrom $i_0 = 40 \cdot 10^{-8}$ Amp. *Diesem spontanen Kurzschluß-*

strom stand aber, in auffallendem Gegensatz zu dem Verhalten des Platins, ein außerordentlich starker Sättigungsstrom gegenüber. Derselbe betrug bei 1000° C. zuerst $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp. und sank im Laufe von 2 Glühstunden, während welcher Zeit er dauernd eingeschaltet blieb, nur auf $0{,}78 \cdot 10^{-3}$, nach weiteren 14 Glühstunden auf $0{,}16 \cdot 10^{-3}$ Amp.

Der spontane Kurzschlußstrom betrug auch nach dieser langen Glühzeit immer noch wie etwa zu Anfang $38 \cdot 10^{-8}$ Amp.

D. Die Temperaturcharakteristiken des spontanen und des gesättigten Stromes.

Bei der beträchtlichen Verschiedenheit zwischen spontanem Strom und Sättigungsstrom und bei der Aussichtslosigkeit, das Verhältnis beider durch dauerndes Glühen erheblich zu ändern, war es zweckmäßig, die Untersuchungen der spontanen Temperaturcharakteristik durch *vollständige* Aufnahmen von Sättigungscharakteristiken zu ergänzen.

Tab. X gibt die sämtlichen an den verschiedenen Versuchstagen aufgenommenen spontanen Temperaturcharakteristiken und zwei Sättigungscharakteristiken ihren nach der graphischen Methode ermittelten Resultaten nach wieder. Wie man daraus sieht, sind nach einigem Glühen sowohl der spontane Strom als auch der Sättigungsstrom und damit auch die glühelektrischen Konstanten nicht mehr bemerkenswert zeitlich veränderlich.

Tabelle X.

Datum	Temperaturcharakteristiken des spontanen Stroms			Datum	Temperaturcharakteristiken des Sättigungsstroms		
	A	Φ	j_0 (1000)		A_s	Φ_s	j_s (1000)
15./2. 14	0,25	$3{,}68 \cdot 10^{-12}$	$4{,}2 \cdot 10^{-9}$	17./2. 14	$3 \cdot 10^{6}$	$4{,}58 \cdot 10^{-12}$	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$
20./2. 14	$2{,}7 \cdot 10^{8}$	$7{,}10 \cdot 10^{-12}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	19./2. 14	$7{,}6 \cdot 10^{6}$	$4{,}68 \cdot 10^{-12}$	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$
21./2. 14	$2{,}3 \cdot 10^{7}$	$6{,}57 \cdot 10^{-12}$	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$				
21./2. 14	$1{,}0 \cdot 10^{7}$	$6{,}52 \cdot 10^{-12}$	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$				
22./2. 14	$1{,}8 \cdot 10^{8}$	$7{,}05 \cdot 10^{-12}$	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$				
22./2. 14	$1{,}0 \cdot 10^{8}$	$7{,}05 \cdot 10^{-12}$	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$				

p stets kleiner als 0,001 mm Hg.

Der wesentliche Unterschied von den bei Platin erhaltenen Resultaten liegt darin, daß, wie schon bemerkt, j_s/j_0 keine

merkliche Neigung mehr zeigt, kleiner werdend dem Wert 1 zuzustreben; j_s/j_0 bleibt bei 1000° C. dauernd etwa gleich 1000 (!).

Außerdem aber sind nicht nur die Konstanten A und A_s, sondern auch Φ und Φ_s sehr verschieden. Vor allem fällt auf, daß Φ_s stets erheblich kleiner ist als Φ. Dadurch wird bedingt, daß der Temperaturanstieg der gesättigten Elektronenemission langsamer erfolgt als der der spontanen Emission. Berechnet man daher die Verhältniszahl j_s/j_0 für verschiedene Glühtemperaturen, so wird diese bei hohen Temperaturen kleiner ausfallen als bei tieferen.

E. Die Endwerte der spontanen Temperaturcharakteristik.

Zur genaueren Feststellung der spontanen Endwertkonstanten wurde wie bei den Platinversuchen die letzte *spontane* Temperaturcharakteristik mit besonderer Sorgfalt aufgenommen. Wieder wurde bei auf- und bei absteigender

Tabelle XI.

Temperatur ° C.	Temperatur T abs.	i_0 $1 = 10^3$	$x = \frac{1}{T}$	$11 + y$ $y = \lg i_0 - \frac{1}{2} \lg T$
888	1161	0,28	$0{,}862 \cdot 10^{-3}$	0,898
896	1169	0,33	0,856 „	0,985
904	1177	0,40	0,849 „	1,067
912	1185	0,58	0,844 „	1,328
920	1193	0,75	0,838 „	1,338
928	1201	0,975	0,833 ,	1,451
936	1209	1,35	0,828 „	1,590
944	1217	1,8	0,822 „	1,713
952	1225	2,35	0,816 „	1,838
960	1233	3,1	0,811 „	1,946
968	1241	4,05	0,806 „	2,061
976	1249	5,7	0,800 „	2,207
984	1257	7,1	0,796 „	2,302
992	1265	9,5	0,791 „	2,427
1000	1273	11,75	0,786 „	2,518
1008	1281	15,25	0,781 „	2,630
1016	1289	19,5	0,776 „	2,735

Temperatur beobachtet, und es wurden die Mittelwerte beider Versuchsreihen der Auswertung zugrunde gelegt. Diese Werte finden sich in Tab. XI verzeichnet. Aus ihnen sind wieder

die Hilfsveränderlichen x, y berechnet und die sich so ergebende Beziehung $y = a + b\,x$ in Diagramm 6 eingetragen. Es ergeben sich auf diese Weise die Konstanten $A = 1{,}0 \cdot 10^{8}$ und

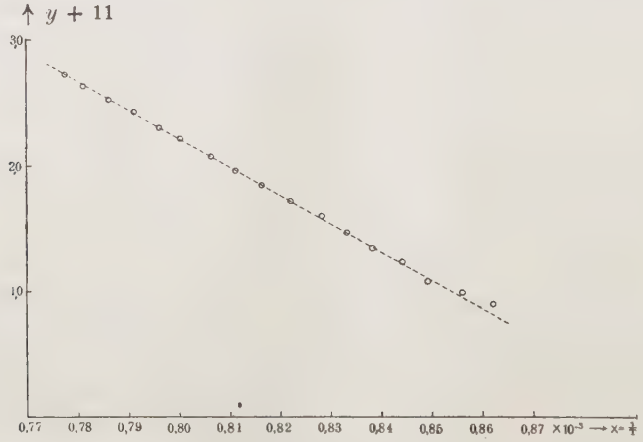

Diagramm 6.

$\Phi = 7{,}05 \cdot 10^{-12}$; dazu gehört $j_{0\,1000^{\circ}\,\mathrm{C.}} = 1{,}0 \cdot 10^{-8}$ (vgl. letzte Beobachtungsreihe Tab. X).

Wie man an dem gut geradlinigen Verlauf der Punktfolge erkennt, ist auch für Nickel Φ als konstant anzusehen.

F. Versuche mit Wasserstoff.

Um schließlich festzustellen, ob ebenso wie Platin auch Nickel durch Okklusion von Wasserstoff zu einer stärkeren Elektronenemission befähigt würde, wurde nach mehreren Tagen der Ruhe der Apparat bis zu Atmosphärendruck mit Wasserstoff aufgefüllt und mehrere Stunden stehen gelassen. Darauf wurde von neuem bis auf Hochvakuum ($p < 10^{-3}$ mm). ausgepumpt. Es ergab sich dann bei 1000° C genau derselbe spontane Kurzschlußstrom wie früher, nämlich $i_0 = 40 \cdot 10^{-8}$

Auch der Sättigungsstrom hielt sich auf der früher beobachteten Höhe.

Auch dann, wenn der Wasserstoff einige Zeit auf die glühende Elektrode eingewirkt hatte, wurde nach Wiederherstellung des Vakuums eine Änderung der Elektronenemission nicht beobachtet.

G. Reaktion auf Schwingungen.

Bei der großen Empfindlichkeit der Nickelelektrode gegen Einfügen von Hilfsspannungen wirkt der glühelektrische Kreis als Detektor elektrischer Schwingungen. Es wurde beobachtet, daß wenn im Nachbarlaboratorium Schwingungen erzeugt wurden, der spontane Galvanometerausschlag auf bedeutend stärkere Werte anstieg. Doch ist dieser Gegenstand nicht weiter verfolgt worden.

H. Diskussion.

Bei der Elektronenemission der Nickelelektrode haben wir es mit einem Fall zu tun, in dem, wie schon in dem einleitenden Abschnitt vorbereitet, die spontane Elektronenemission von der bei Sättigung beobachteten nicht nur durch eine einfache Proportionalität, sondern ihrem eigentlichen Charakter nach verschieden ist. Der durch die Hilfsspannung veranlaßte Anstieg der Emission ist, wie man sieht, nicht auf eine Vergrößerung der Konstanten A (A_s kleiner als A), sondern allein auf die Verkleinerung der Austrittsarbeit Φ zurückzuführen. Man wird also annehmen müssen, daß bei der unter Sättigung beobachteten Emission eine von der Hilfsspannung herrührende elektrische Energieform tätig ist, die sich irgendwie für die Erleichterung des Elektronenaustrittes einsetzt. Dies ist, wie früher besprochen, für eine metallisch tadellos reine Oberfläche nicht möglich. Es muß also, selbst wenn die Elektrode im Innern metallisch rein gewesen sein sollte, mindestens eine der Oberfläche angelagerte Fremdstoffschicht vorhanden gewesen sein. Daß diese aus adsorbierten Gasschichten bestünde, ist wegen der beobachteten Dauerhaftigkeit sehr unwahrscheinlich. Man könnte sich aber vielleicht denken, daß das Metall von einer feinen Haut umkleidet sei die aus Nickeloxyden, Hydroxyden oder anderen Nickelverbindungen bestehen könnte.

Eine derartige Elektrode zeigt, wie das Beispiel der mit Calciumoxyd oder Bariumoxyd überzogenen Platinelektrode (der sog. Wehneltelektrode) lehrt, wenigstens bei elektrischer Heizung und bei Sättigung ein ganz anderes glühelektrisches Verhalten als die rein metallische Elektrode unter denselben Bedingungen. Die in Tab. XII für Calciumoxyd, Bariumoxyd, sowie für das bekanntlich stets mit einer Oxydhaut überzogene

Zusammenstellung der bis jetzt bekannten glühelektrischen Konstanten in Tabelle XII.

Tabelle XII.

Stoff	A_s	Φ_s	j_s (1000° C.)	
Platin (gewöhnl.)	$1{,}2 \cdot 10^{7}$	$6{,}65 \cdot 10^{-12}$	$6{,}8 \cdot 10^{-9}$	Richardson[1])
Platin	$1{,}25 \cdot 10^{8}$	$8{,}08 \cdot 10^{-12}$	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$	Deininger[3])
Platin (24 St. mit HNO_3 gereinigt)	$6{,}0 \cdot 10^{6}$	$10{,}5 \cdot 10^{-12}$	$1{,}0 \cdot 10^{-19}$	
Platin (1 St. mit HNO_3 gereinigt)	$6{,}9 \cdot 10^{7}$	$8{,}9 \cdot 10^{-12}$	$7{,}8 \cdot 10^{-14}$	Wilson[2])
Platin (in H_2 von 0,0013 mm Hg)	$1{,}0 \cdot 10^{7}$	$8{,}1 \cdot 10^{-12}$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	
Platin (in H_2 von 0,112 mm Hg)	$5{,}3 \cdot 10^{4}$	$5{,}8 \cdot 10^{-12}$	$4{,}0 \cdot 10^{-9}$	
Platin (in H_2 von 133 mm Hg)	0,1	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	Ohne Sättigung, aber noch ohne Stoßionen bei 40 V. Hilfsspannung
Kohle	ca. 10^{15}	$10{,}5 \cdot 10^{-12}$	ca. 10^{-9}	Richardson[1])
Kohle	$1{,}2 \cdot 10^{10}$	$9{,}65 \cdot 10^{-12}$	$1{,}6 \cdot 10^{-13}$	Berechnet aus Werten j_s b. Pring-Parker[4])
Kohle	$1{,}9 \cdot 10^{8}$	$7{,}3 \cdot 10^{-12}$	$2{,}4 \cdot 10^{-9}$	Deininger[3])
Nernstfaden	$5{,}8 \cdot 10^{5}$	$5{,}9 \cdot 10^{-12}$	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$	Owen[5]) Heizung mit Wechselstrom
Nernstfaden	$1{,}9 \cdot 10^{4}$	$6{,}45 \cdot 10^{-12}$	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$	
Tantal	$1{,}1 \cdot 10^{4}$	$5{,}8 \cdot 10^{-12}$	$8{,}9 \cdot 10^{-10}$	Deininger[3])
Calciumoxyd	$7{,}5 \cdot 10^{7}$	$5{,}8 \cdot 10^{-12}$	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$	Wehnelt[6])
Calciumoxyd	$4{,}4 \cdot 10^{8}$	$5{,}7 \cdot 10^{-12}$	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	Deininger[3])
Bariumoxyd	$1{,}2 \cdot 10^{8}$	$6{,}05 \cdot 10^{-12}$	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	Wehnelt[6])
Natrium	$1{,}54 \cdot 10^{7}$	$3{,}05 \cdot 10^{-12}$	10	Fredenhagen[7])
Kalium	24 (?)	$1{,}97 \cdot 10^{-12}$	10^{-2} (?)	Thermisch geheizt

Die angegebenen Werte sind fast ausnahmslos den Originalarbeiten direkt entnommen oder aus ihnen berechnet. Das bei Richardson[8]) sich findende Verzeichnis wurde dabei vergleichend herangezogen. Die der Arbeit von Deininger entnommenen Werte sind aus den von dem Verfasser wiedergegebenen Diagrammen direkt bestimmt worden, da zwar die von dem Verfasser zusammengestellten Werte der in der Oberfläche zu überwindenden Potentialdifferenz richtig, dagegen die Werte Φ selbst versehentlich falsch ermittelt sind (ein Fehler, der auch im Handwörterbuch der Naturwissenschaften und auch in dem Buch von Baedecker: „Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern“ übernommen ist).

1) O. W. Richardson, Phil. Trans. A, 201. p. 497. 1904.
2) H. A. Wilson, Phil. Trans. A, **202.** p. 243. 1904.
3) F. Deininger, Ann. d. Phys. **25.** p. 285. 1908.
4) J. N. Pring und S. Parker, Phil. Mag. **23.** p. 196. 1912.
5) G. Owen, Phil. Mag. **8.** p. 230. 1904.
6) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **14.** p. 425. 1904.
7) K. Fredenhagen, Physik. Zeitschr. 1911. p. 407.
8) O. W. Richardson, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. I, 1904.

Tantal angegebenen Werte A_s und Φ_s sind bei höherer Emissionsstärke sämtlich kleiner als bei Platin. Diese Stoffe verhalten sich also tatsächlich ganz ähnlich wie die hier beobachtete Nickelelektrode.

Welche *spontanen* Konstanten diesen Oxyden zukommen würden, ist nicht bekannt. Fredenhagen[1]) hat jedoch darauf hingewiesen, daß eine rein thermisch geheizte Oxydelektrode sich glühelektrisch anders verhält als in elektrisch geheiztem Zustand, und daraus den Schluß gezogen, es könnte die gesteigerte Elektronenemission der Oxydelektrode auf einer elektrochemischen Zersetzung beruhen, die der durch die Oxydschicht abzweigende Teil des Heizstromes daselbst bewirkt. Wenn nun ein *Heizstrom* in einer solchen Schicht tatsächlich auf elektrochemischem Wege besondere Elektronen mobil machen kann, so wird dies auch bei rein thermischer Heizung durch die zum Teil in diese Schicht fallende *Hilfsspannung* bewirkt werden können.

Spielen aber irgendwie solche elektrische Energiequellen mit, so verläuft der Austrittsvorgang nicht mehr rein thermisch, und die Wilsonsche thermodynamische Ableitung des Emissionsgesetzes verliert ihren Sinn. Der Konstanten Φ_s kann daher nicht mehr die Bedeutung der bei rein spontaner Verdampfung zu leistenden Austrittsarbeit zukommen, sondern sie wird von der Stärke der Hilfsspannung abhängig sein. Für jede zwischen 0 und der Sättigungsspannung gelegene Hilfsspannung werden sich also individuelle, durch die Hilfsspannung bestimmte Werte von Φ ergeben müssen.

Als die eigentlichen thermodynamischen Konstanten können also offenbar nur diejenigen betrachtet werden, die bei Abwesenheit elektrischer Energiequellen, d. h. durch die rein spontane Temperaturcharakteristik ermittelt werden.

Diese Konstanten werden im vorliegenden Fall auch nicht mit denjenigen des reinen Nickels übereinstimmen. Auch sie werden durch die Anwesenheit der angelagerten Verunreinigungen modifiziert sein; aber sie werden denjenigen des reinen Metalles doch sicher bedeutend näher kommen als die mit Sättigungsstrom erhaltenen.

Die auf dem Gebiete der Glühelektrizität, der Lichtelektrizität und der Kontaktpotentialdifferenzen gemachten

1) K. Fredenhagen, Physik. Zeitschr. p. 539. 1912.

Erfahrungen legen allgemein die Vermutung nahe, daß sich die Austrittsarbeiten Φ zweier Metalle umgekehrt zueinander verhalten wie die Atomradien bzw. wie die dritten Wurzeln aus den Atomvolumina. Die auch von Richardson befürwortete Anwendung dieses Prinzipes würde aus dem zweifellos reinen Wert für Platin ($\Phi = 6{,}90 \cdot 10^{-12}$) für völlig reines Nickel den Wert $\Phi = 7{,}7 \cdot 10^{-12}$ ergeben, dem, wie man sieht, tatsächlich der hier gefundene spontane Wert $7{,}0 \cdot 10^{-12}$ beträchtlich näherkommt als derjenige der Sättigungsstrommethode $\Phi_s = 4{,}68 \cdot 10^{-12}$.

Für die Ermittlung der eigentlichen Metallkonstanten sind also nur spontane Temperaturcharakteristiken ohne weiteres verwendbar. Die Sättigungscharakteristiken liefern nur in solchen Fällen richtige Werte, in denen sie bei hoher Reinheit des Metalles mit den spontanen Charakteristiken identisch werden.

Dritter Abschnitt.

Das glühelektrische Element.

I. Einleitung.

Die Untersuchung über die spontane glühelektrische Elektronenemission hatte ergeben, daß sowohl die Platin- als auch die Nickelelektrode, und daher vermutlich auch jeder andere einigermaßen definierte Stoff, bei dauerndem Glühen bestimmten Endzuständen zustreben, an denen sich dann bei noch so lange fortgesetztem Glühen nichts mehr wesentlich ändert. Die in diesem Zusand beobachtete Emission ist, weil durch die Versuchsanordnung die Mitwirkung elektrischer Energiequellen ausgeschlossen war, rein thermischer Natur. *Als Glühelement aufgefaßt, kann also die bei unseren Versuchen benutzte Anordnung dauernd Wärmeenergie in elektrische Energie umsetzen.* Damit ist aber die *Möglichkeit* glühelektrischer Elemente erwiesen.

Die Untersuchung erstreckte sich dabei allerdings nur auf einen besonderen Typ von Glühelementen, der in den Platinversuchen streng, bei den Nickelversuchen wenigstens sehr angenähert vorlag, denjenigen nämlich, bei dem die beiden Elektroden samt ihren Zuführungen aus einem und demselben Material bestehen. *Wir wollen ein solches Glühelement speziell ein einfaches Glühelement nennen.*

Allgemeiner wird man jedoch unter Glühelementen alle

diejenigen Anordnungen zu verstehen haben, bei denen überhaupt wenigstens an einer Stelle der Stromkreis durch eine glühelektrische Elektronenverdampfung geschlossen wird, gleichgültig, wie sich im übrigen der Kreis zusammensetzen mag. So könnte man beispielsweise als Glühelektrode Platin, als Gegenelektrode aber ein zweites Metall wählen, während die Zuführungen aus Platin oder dem zweiten Metall oder aber auch aus einem dritten von beiden verschiedenen bestehen könnten. Darüber hinaus aber ließen sich leicht Kombinationen ausdenken, bei denen auch der Rücktransport von der kühleren (aber auch noch glühenden) Stelle zur heißeren durch einen zweiten Elektronenverdampfungsprozeß vermittelt würde.

Die Behandlung solcher Elemente ist bei Berücksichtigung der interessanten Beziehungen zwischen Glühelektrizität, Thermoelektrizität und Kontaktpotentialdifferenz[1]) theoretisch außerordentlich dankbar. Die allgemeine Durchführung dieser Aufgabe würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten. Zudem bieten diese Kombinationen für die Lösung des in unserer Aufgabe genannten technischen Problems, wie ich mich überzeugt habe, keine wesentlich günstigeren Aussichten. *Wir werden uns deshalb ganz auf die Untersuchung der Wirkungsweise des einfachen Glühelementes beschränken.*

II. Das einfache Glühelement bei Entnahme elektrischer Arbeit.

A. Arbeitsbedingungen.

1. Allgemeines Schema.

In dem bisher betrachteten kurz geschlossenen Zustand ist die von dem Glühelement geleistete elektrische Arbeit verschwindend klein. Soll das Element Arbeit leisten, so muß den Elektronen, wenn sie durch den äußeren Kreis zur Glühelektrode zurückströmen, Gelegenheit geboten werden, eine elektrische *Gegenspannung* zu überwinden.

Dieser Fall möge unter der einfachen Voraussetzung, daß diese eine Ohmsche Gegenspannung sei, an dem Schema der Fig. 5 erörtert werden. Die Glühelektrode werde, wie in den Figg. 1a und 1b, als eine durch Einstrahlung geheizte kleine Platinscheibe angenommen, der eine größere, kühler gehaltene, ebenfalls aus Platin bestehende Gegenelektrode parallel gegenübersteht. Diejenigen Punkte X und Y der

1) O. W. Richardson, Phil. Mag. **24.** p. 737. 1912.

Zuleitungen, in denen die Temperatur gleich der Zimmertemperatur geworden ist, sind als die Klemmen des Glühelementes zu betrachten.

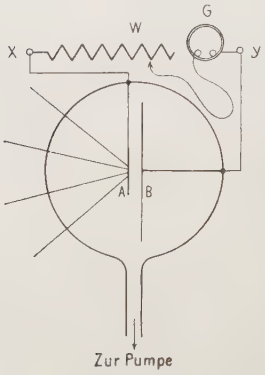

Fig. 5.

G = Galvanometer.
w = Ohmscher Widerstand.
A = Glühelektrode.
B = Gegenelektrode.

Wird der Kreis zwischen X und Y durch einen Widerstand w geschlossen, und fließt dann der spontane glühelektrische Strom i, so stellt sich zwischen X und Y die Ohmsche Gegenspannung $i \cdot w$ ein. Die ihr entgegengesetzt gleiche Spannung zwischen X und Y ist die *Klemmenspannung* K des Elementes. Diese ist von der zwischen den Elektroden herrschenden Potentialdifferenz V nur um den längs der Zuführungsdrähte bis zu den Punkten X und Y vorhandenen Spannungsabfall verschieden. Wir wollen bis auf weiteres annehmen, der Widerstand der Zuleitungen sei, wie dies bei den bisherigen Versuchen ja auch stets der Fall war, klein gegen den zwischen X und Y gelegenen. Dann ist auch der Spannungsabfall längs der Zuführungen gegen denjenigen zwischen X und Y zu vernachlässigen, und es ist: $K = V$.

2. Das Zustandekommen der Energieumsetzung.

Die Potentialdifferenz V ist so gerichtet, daß die Gegenelektrode gegen die Glühelektrode negativ wird; die aus der Glühelektrode austretenden Elektronen werden also auf ihrem Wege zur Gegenelektrode elektrostatisch gehemmt werden. Die auf diesem Wege auf Kosten ihrer kinetischen Energie erarbeitete potentielle Energie beträgt pro Elektron $\varepsilon \cdot V$, und dieser selbe Betrag ist es, der im äußeren Kreis unter Überwindung der Ohmschen Gegenspannung $K = i \cdot w$ in die elektrische Arbeit $\varepsilon \cdot K\ (= \varepsilon \cdot V)$ umgesetzt wird.

B. Die Arbeitscharakteristik.

1. Definition.

Die Abhängigkeit des arbeitenden Stromes i von der Klemmenspannung K eines Elementes pflegt in der angewandten Elektrizitätslehre als Charakteristik des Elementes bezeichnet

zu werden. Wir wollen die Betrachtungsweise der Charakteristik auch für die vorliegende Untersuchung des Glühelementes übernehmen und die genannte Beziehung zwischen dem arbeitenden Strom und der Klemmenspannung *die Arbeitscharakteristik des Glühelementes* nennen. Diese tritt zu der schon im vorigen Abschnitt eingeführten (spontanen) Temperaturcharakteristik und vermag mit dieser zusammen die Arbeitsweise des Glühelementes vollständig zu beschreiben.

2. Berechnung aus der Richardsonschen Geschwindigkeitsverteilung.

Die Form der Arbeitscharakteristik bestimmt sich durch die Geschwindigkeitsverteilung der aus der Glühelektrode austretenden Elektronen. Bei einer bestimmten Elektrodenpotentialdifferenz V wird, wenn wir uns an die in Fig. 5 angenommenen geometrischen Verhältnisse halten, nur derjenige Teil der von der Glühelektrode ausgehenden Elektronen die Gegenelektrode erreichen können, die in Richtung senkrecht zur Austrittsfläche einen genügend hohen Betrag an kinetischer Energie besitzen. Wird also die Geschwindigkeitskomponente, die das Elektron unmittelbar nach Verlassen der Glühelektrode senkrecht zu deren Oberfläche besitzt, mit u, seine Masse mit m bezeichnet, so werden nur diejenigen Elektronen die Gegenelektrode erreichen können, für die:

$$\frac{1}{2} m u^2 \geqq \varepsilon V \tag{1}$$

ist.

Nach den Untersuchungen Richardsons verlassen die Elektronen die glühende Oberfläche in derselben Geschwindigkeitsverteilung, wie wenn sie aus einem Raume von der bekannten (räumlichen) Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung und der Temperatur der Glühelektrode heraustreten würden.[1]) Die sich daraus speziell für die Komponente u ergebende Verteilung ist derart, daß, wenn die Zahl der ausgesandten Elektronen pro Zeiteinheit und pro Quadratzentimeter Glühfläche Z_0 genannt wird, die Zahl derjenigen Elektronen, die der obigen Ungleichung (1) genügen,

$$Z = Z_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon V}{k T}} \tag{2}$$

beträgt. Der zur Potentialdifferenz V gehörige Arbeitsstrom beträgt also pro Flächeneinheit:

1) O. W. Richardson, Phil. Mag. **16.** p. 353 u. 890. 1908.

$$j = Z \cdot \varepsilon = Z_0 \cdot \varepsilon \cdot e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}.$$

Schließt man das Element kurz, d. h. ist $V = 0$, so ergibt $j = Z_0 \cdot \varepsilon = j_0$ die spontane Kurzschlußstromdichte; es ist also:

$$j = j_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}},$$

und somit:

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$$

der Wert des von der gesamten Glühfläche bei der Potentialdifferenz V erhaltenen Arbeitsstromes.

Für $V = K$ ergibt sich so die *Arbeitscharakteristik* des Elementes in der Form:

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon K}{kT}}. \tag{3}$$

Diese Beziehung hat Richardson unmittelbar experimentell bestätigt, indem er das Glühelement ein Elektrometer aufladen ließ und durch graphische Differentiation der Abhängigkeit des Potentials von der Zeit die Größe $i = C \cdot dV/dt$ (C = Elektrometerkapazität) als Funktion von V ermittelte. Daran kann sich natürlich nichts ändern, wenn man die Elektrometerspannung durch die Ohmsche Gegenspannung ersetzt.

Mit Vergrößerung der Ohmschen Gegenspannung $K = i \cdot w$, d. h. mit Vergrößerung des äußeren Widerstandes w, wird also i immer kleiner und würde der Form der Charakteristik (3) nach erst für $K =$ Unendlich verschwinden, d. h. die Gegenelektrode würde danach bis zu beliebig hohen Potentialen aufgeladen werden können. Eine solche unendliche Aufladung ist jedoch energetisch unmöglich. Aber auch die *prinzipiell* mögliche Grenze wird wegen der stets noch vorhandenen geringen positiven Restemission und überdies wegen der Unmöglichkeit einer entsprechend hohen Isolation praktisch nicht erreicht. Der Strom verschwindet allgemein schon für geringere Werte von K, als die spätere thermodynamische Betrachtungsweise erwarten ließe.

Wir werden nun allgemein denjenigen Grenzwert, dem sich K mit verschwindendem i nähert, als die elektromotorische Kraft des Glühelementes anzusehen haben. Sie beträgt beispielsweise bei den oben genannten Versuchen Richardsons für

das einfache Platinglühelement bei einer Temperatur von 1283 °C. 0,66 Volt, kann aber je nach Umständen gelegentlich auch etwas höher gefunden werden.

C. Die Versuche.

1. Graphische Darstellungen.

Zur Diskussion der Form der Charakteristik 3 empfiehlt es sich zunächst, um von dem Absolutwert des Kurzschlußstromes unabhängig zu sein, Form (3) zu schreiben:

(3 a) $$\frac{i}{i_0} = e^{-\frac{\varepsilon K}{kT}}.$$

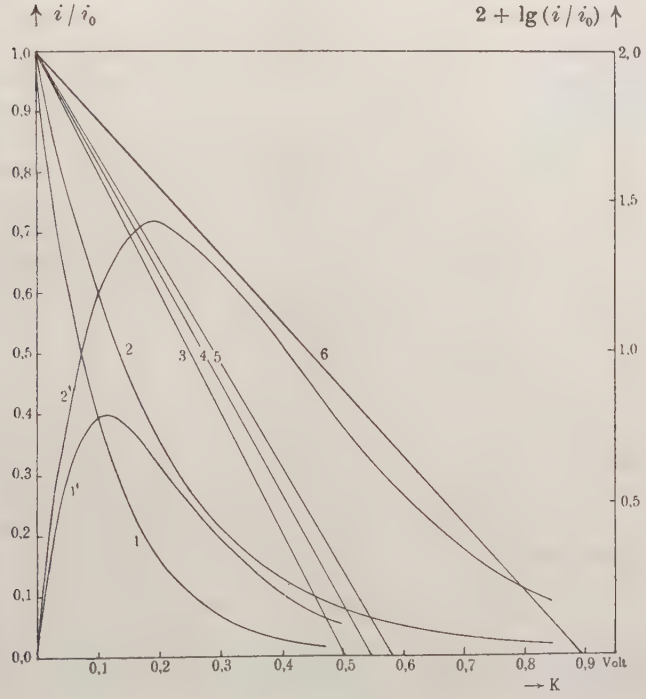

Diagramm 7.

Diese Funktion wird durch eine vom Punkt $K = 0$, $i/i_0 = 1$, abfallende Exponentialkurve dargestellt. Solche Kurven sind im Diagramm 7 für 1000 °C. (Kurve 1) und für 2000 °C. (Kurve 2) eingetragen. *Wie man sieht, fallen die Kurven für höhere Tem-*

peraturen weniger steil ab als für niedere und erscheinen so gegen diese nach rechts verschoben.

Für die experimentelle Bestätigung ist es nach dem Beispiel Richardsons zweckmäßiger, nicht diese Form selbst, sondern die logarithmierte Form zu verwenden. Es ergibt sich:

$$\lg \frac{i}{i_0} = -\lg c \cdot \frac{\varepsilon}{k\,T} \cdot K = -\frac{0{,}434 \cdot 1{,}585 \cdot 10^{-20} \cdot K}{1{,}35 \cdot 10^{-16}\,T}$$

oder

$$\lg \frac{i}{i_0} = -0{,}51 \cdot 10^{-4} \frac{1}{T} \cdot K \text{ (elektromag. Einh.)}$$

(lg = gewöhnlicher 10er-lg), oder wenn K in Volt ausgedrückt wird:

$$\text{(4)} \qquad \lg \frac{i}{i_0} = -0{,}51 \cdot 10^{4} \cdot \frac{1}{T} \cdot K.$$

$\lg i/i_0$ *ist also, als Funktion von* K *betrachtet, eine Gerade, deren Gefälle umgekehrt proportional ist der zugehörigen absoluten Temperatur.*

Zur Vermeidung negativer Logarithmen werden wir wieder je nach Bedarf ganze Zahlen addieren, d. h. als Ordinaten auftragen $y = c + \lg i/i_0$. So sind in Diagramm 7 die Geraden $2 + \lg i/i_0$ für die Temperatur 1000° C. (3), 1100° C. (4), 1200° C. (5), 2000° C. (6) eingezeichnet. (Die Kurven 1′ und 2′ sind Leistungskurven, die erst später besprochen werden.)

Als Maßstab für das Gefälle, d. h. zur Prüfung, ob die betreffende Charakteristik der zugehörigen Temperatur T tatsächlich entspricht, wollen wir allgemein denjenigen Wert K_s betrachten, für den $i/i_0 = 1/10$, also $\lg i/i_0 = -1$ wird; es sind dies diejenigen Werte K, in denen die logarithmischen Geraden $y = c + \lg i/i_0$ auf der Höhe $y = c - 1$ einschneiden. Wir wollen diese Werte K_s kurz die Schnittpunktswerte nennen. Es ergibt sich aus Gleichung (4) für $\lg i/i_0 = -1$:

$$\text{(5)} \qquad K_s = \frac{1}{0{,}51} \cdot 10^{-4} \cdot T \quad \text{also:} \quad K_s = 1{,}96 \cdot 10^{-4}\,T.$$

Für die zu den verschiedenen Temperaturen gehörigen Schnittpunktswerte K_s erhalten wir danach folgende Tabelle:

Tabelle XIII.

t^0 C.	T (abs.)	K_s (Volt)
1000	1273	0,25
1100	1373	0,27
1200	1473	0,29
2000	2273	0,446

2. Versuche an Platin.

a) Versuche mit dem älteren Apparat.

Eine solche bei 1000° C. mit dem älteren Apparat für Platin erhaltene Charakteristik findet sich in Tab. XIV.

Tabelle XIV.

w (Ohm)	i (Amp.)	K (Volt)	$2 + \lg (i / i_0)$
0	$8{,}74 \cdot 10^{-8}$	0	2,0
$1{,}72 \cdot 10^{6}$	$4{,}56 \cdot 10^{-8}$	0,0785	1,717
$4{,}28 \cdot 10^{6}$	$2{,}88 \cdot 10^{-8}$	0,124	1,520
$8{,}84 \cdot 10^{6}$	$2{,}015 \cdot 10^{-8}$	0,1785	1,362
$2{,}63 \cdot 10^{7}$	$0{,}99 \cdot 10^{-8}$	0,261	1,054
$9{,}34 \cdot 10^{7}$	$0{,}39 \cdot 10^{-8}$	0,365	0,649

Es bedeuten w die nacheinander eingeschalteten Tuschewiderstände[1]), i die zugehörigen Werte des Arbeitstromes; $K = i \cdot w$ ist die daraus berechnete Klemmenspannung. Die Werte dieser letzteren sind in Diagramm 8 als Abszissen, als Ordinaten aber die Zahlen $2 + \lg i/i_0$ (i_0 = Kurzschlußstrom für $w = 0$) aufgetragen worden.

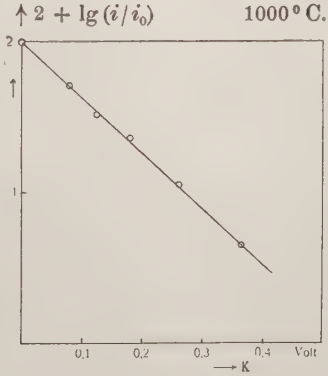

Diagramm 8.

Wie man sieht, liegen die Punkte befriedigend auf einer Geraden. Die Gerade schneidet auf der Höhe 1 bei einem Werte $K_s = 0{,}271$, der etwas größer ist als der theoretisch geforderte 0,25.

In dieser Weise sind mit dem älteren Apparat in der Gegend von 1000° C. eine größere Zahl solcher logarithmischer Charakteristiken aufgenommen worden. Stets ergab sich, daß, wenn keine merkliche positive Emission mehr vorhanden ist, d. h. im ganzen regulären Zustandsgebiet (vgl. p. 57) die

1) Die Tuschewiderstände waren zusammen mit einem Trockenmittel in versiegelten Glasgefäßen eingeschlossen und hielten sich so einigermaßen konstant; doch wurden sie zur Sicherheit unmittelbar vor oder nach Aufnahme einer Charakteristik jeweils einer Kontrolleichung unterzogen.

logarithmische Charakteristik geradlinig verläuft. In allen diesen Fällen stimmt das Gefälle der logarithmischen Geraden mit dem von der Theorie geforderten nahe überein; die Werte K_s sind dabei allgemein, wie bei dem obigen Beispiel, etwas größer, *nie kleiner*. Die Abweichung erfolgt also stets in einem für die Wirkungsweise des Glühelementes günstigen Sinne. Es scheint, daß sich die Werte K_s bei wachsender Reinheit abnehmend den theoretisch geforderten Werten nähern; doch konnte das bei der geringen Abweichung an sich nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Ist noch eine beträchtliche positive Emission vorhanden, so wird beobachtet, daß die logarithmische Charakteristik für geringe Klemmenspannungen noch der theoretisch geforderten geraden Linie folgt, daß dann aber im weiteren Verlauf die Werte i und daher auch die Werte $c + \lg i/i_0$ zu klein ausfallen, d. h. daß die Gerade zu einer unterhalb der theoretischen Geraden gelegenen, von der Abszisse aus konkav gesehenen Kurve degeneriert. Dieser Verlauf ist leicht verständlich; denn der Strom wird in diesem Fall schon bei denjenigen Klemmenspannungen zu 0, für die der negative Anteil des spontanen Stromes dem positiven gleich geworden ist. Die *so erhaltene* Charakteristik ist natürlich für das Glühelement ungünstiger.

b) Versuche mit dem neuen Apparat.

Mit dem neuen Apparat ergaben sich in der Gegend von 1000° C. Arbeitscharakteristiken, die genau denselben Verlauf wie die soeben bei dem alten Apparat besprochenen zeigen. Dagegen wichen die bei höheren Temperaturen erhaltenen Charakteristiken von dem theoretisch geforderten Verlaufe ab. Es sind, um den Vergleich zu ermöglichen, auch diese Charakteristiken logarithmiert worden, d. h. es sind als Ordinaten Zahlen $y = c + \lg i/i_0$ und als Abszissen $K = i \cdot w$ aufgetragen. In Diagramm 9 ist speziell $y = 3 + \lg i/i_0$ als Funktion von K für zwei solche Charakteristiken eingezeichnet. Kurve 1 ist bei 1100° C., Kurve 2 bei 1200° C. erhalten worden. 1′ und 2′ sind die entsprechenden theoretisch geforderten Geraden (2″ wird hernach besprochen). Die Kurve 1 zeigt den vorhin besprochenen Verlauf bei Anwesenheit einer positiven Emission; der erste Punkt liegt, wie man sieht, noch

genau auf der theoretischen Geraden, die folgenden Punkte jedoch liegen zu tief, und die Kurve stürzt bei einer Klemmenspannung von 0,3 Volt in typischer Weise jäh ab. Es ist in der Tat möglich, daß die bei geringeren Temperaturen vertriebene positive Emission bei der Temperatursteigerung von 1000° auf 1100° C. sich von neuem erhoben hat. Es wurden nämlich erzwungene Ströme in dieser Richtung beobachtet; doch konnte, da auch die kühlere Elektrode bei diesen Temperaturen schon sichtbar glühte, nicht entschieden werden, ob es sich um die positive Emission der Glühelektrode oder um die Elektronenemission der Gegenelektrode handelte, die natürlich denselben Effekt hervorrufen würde.

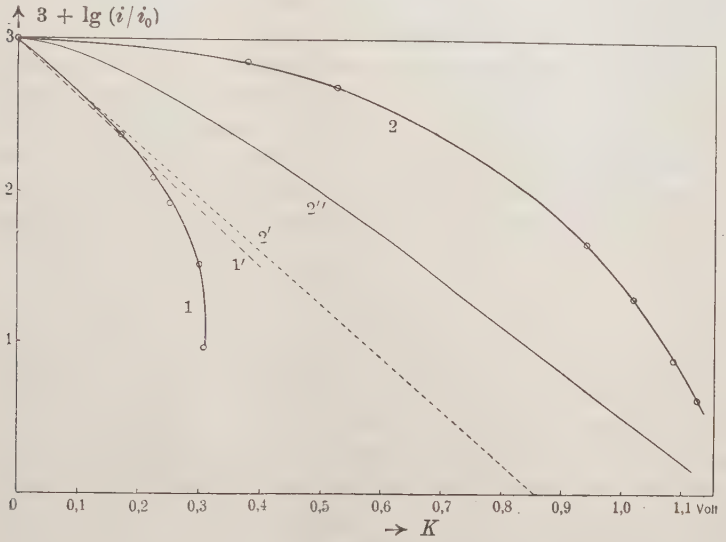

Diagramm 9.

Für die bei 1200° C. erhaltene Charakteristik aber reicht diese Deutung nicht mehr hin; denn diese Kurve liegt völlig oberhalb und weit entfernt von der theoretischen Geraden 2'. Diese Charakteristik hat offenbar mit der durch die Richardsonschen Formeln bestimmten (wir wollen sie kurz die Richardsonsche Charakteristik nennen) nichts mehr zu tun.

Man wird daher zunächst daran denken, daß die Richardsonsche Charakteristik ja eigentlich nur für die in Fig. 5 speziell angenommenen geometrischen Verhältnisse abgeleitet

und experimentell bestätigt ist. In der Tat gilt sie, streng genommen, nur für diesen Fall. Denn nur dann, wenn die beiden Elektroden parallele ebene Flächen sind, geschieht die Erarbeitung der potentiellen Energie allein auf Kosten der zur Elektrodenoberfläche senkrechten Energiekomponente $\frac{1}{2} m u^2$. Setzt man beispielsweise solche geometrischen Bedingungen an, unter denen die zwischen den Elektroden geleistete Arbeit nicht auf Kosten der senkrechten Komponente allein, sondern auf Kosten des gesamten Energiebetrages der fortschreitenden Bewegung $\frac{1}{2} m c^2$ erfolgt, so hat man das Verteilungsgesetz für diese letzteren anzusetzen, das mit demjenigen für die senkrechte Komponente nicht übereinstimmt, und erhält so, wie hier nicht ausführlich erörtert werden kann, eine Charakteristik von der Form:

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon K}{kT}} \left(1 + \frac{\varepsilon K}{kT}\right).$$

Logarithmiert man diese und trägt die Werte $y = 3 + \lg i/i_0$ graphisch ein, so erhält man für 1200° C die in Diagramm 9 eingezeichnete Kurve 2″. Diese Charakteristik fällt weniger steil ab als die geradlinige Richardsonsche; sie ist aber auch, weil der *ganze* Energiebetrag der Elektronen aufgewendet wird, die äußerste in dieser Richtung. Eine bei beliebigen anderen geometrischen Verhältnissen erhaltene Charakteristik müßte deshalb zwischen dieser und der Richardsonschen gelegen sein.

Da dies für die Kurve 2 nicht der Fall ist, und da auch die bei tieferen Temperaturen beobachteten Charakteristiken von derselben Form sind, wie sie für die speziellen geometrischen Verhältnisse der Fig. 5 erhalten werden müssen, so können die bei unserem Apparat vorhandenen geometrischen Verhältnisse für die Lage der Charakteristik 2 nicht verantwortlich gemacht werden.

Sehr wahrscheinlich trifft aber folgende Erklärung zu. Durch das Ausglühen bei höherer Temperatur sind gewisse in der Glühelektrode vorhandene Fremdstoffe (z. B. Silber) auf die Gegenelektrode hinüber destilliert. Beide Elektroden befinden sich daher in verschiedenen Zuständen. Sie verhalten sich daher wie zwei verschiedene Metalle. Damit ist aber der Typ des einfachen Glühelementes verlassen. Die in den Kreis sich einschiebende Kontaktpotentialdifferenz hat,

wenn man annimmt, die Gegenelektrode besitze wegen der aufgenommenen Verunreinigungen bei gleicher Temperatur höheren Elektronendampfdruck als die Glühelektrode (mit Berücksichtigung der Beziehungen zwischen Glühelektrizität und Kontaktpotentialdifferenz, wie hier nicht näher ausgeführt werden kann), tatsächlich solche Richtung, daß die Gegenelektrode gegen die Glühelektrode positiv werden muß. Ist dies aber der Fall, so kann der glühelektrische Strom erst in demjenigen Moment zu fallen beginnen, in dem die glühelektrische Aufladung diese Kontaktpotentialdifferenz eben kompensiert. Die Charakteristik wird dann zuerst ganz flach, später aber steiler abfallen, wie dies ja auch tatsächlich bei der Kurve 2 beobachtet wird.

Dieser Fall ist insofern von besonderem Interesse, als die Leistungsfähigkeit des Glühelementes dadurch erheblich gesteigert wird. Daher habe ich außer den logarithmischen Größen die beobachteten Originalwerte von i, w und K in Tab. XV ausführlich wiedergegeben.

Tabelle XV.

w (Ohm)	i (Amp.)	K (Volt)	$3 + \lg i/i_0$
0	$1{,}06 \cdot 10^{-5}$	0	3
$1 \cdot 10^4$	$1{,}02 \cdot 10^{-5}$	0,102	2,985
$5 \cdot 10^4$	$7{,}55 \cdot 10^{-6}$	0,377	2,853
$1 \cdot 10^5$	$5{,}25 \cdot 10^{-6}$	0,525	2,695
$2 \cdot 10^6$	$4{,}70 \cdot 10^{-7}$	0,940	1,647
$5{,}07 \cdot 10^6$	$2{,}00 \cdot 10^{-7}$	1,01	1,276
$8{,}55 \cdot 10^6$	$1{,}27 \cdot 10^{-7}$	1,08	1,078
$2{,}65 \cdot 10^7$	$4{,}25 \cdot 10^{-8}$	1,13	0,604
$9{,}43 \cdot 10^7$	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$	1,07 ?	0,032

Bemerkung: Die ersten drei Widerstände sind gewöhnliche Rheostaten von Hartmann & Braun.

Man erkennt beispielsweise an der graphischen Darstellung in Diagramm 9, daß für eine Klemmenspannung $K = 0{,}84$ Volt der glühelektrische Strom erst auf $^1/_{10}$ seines Kurzschlußwertes, d. h. nach Tab. XV auf 10^{-6} Amp. gesunken ist. Bei Geltung der Richardsonschen Charakteristik wäre, wie die Gerade 2′ zeigt, bei dieser Spannung i nur $^1/_{1000}$ des Kurzschlußwertes, d. h. nur 10^{-8} Amp. Die Leistung, die das

Element an dieser Stelle zu geben vermag, ist also 100mal so groß als bei normaler Charakteristik.

3. Versuche an Nickel.

Die mit dem neuen Apparat bei Nickelelektroden in der Gegend von 1000° C. aufgenommenen Arbeitscharakteristiken zeigen im großen und ganzen denselben Verlauf, der bei derselben Temperatur auch bei Platin beobachtet worden war. Eine solche Charakteristik ist in Diagramm 10 wiedergegeben. Der Schnittpunktswert K_s ist hier ebenfalls etwas höher, als die Theorie ihn fordert, nämlich 0,27 statt 0,25.

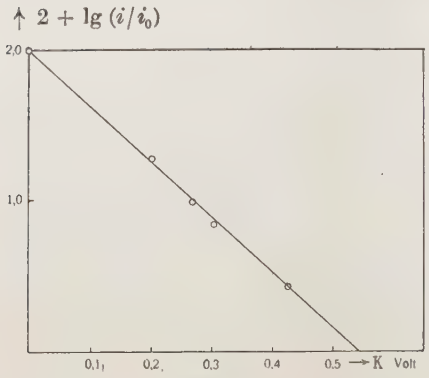

Diagramm 10.

Versuche bei höherer Temperatur ließen sich, weil die Heizeinrichtung durch die langen Glühperioden verbraucht war, leider nicht mehr ausführen.

4. Zusammenfassung.

Zusammenfassend können wir also folgendes aussagen:

a) Auch dann, wenn die geometrischen Verhältnisse nicht genau den Voraussetzungen der Fig. 5 entsprechen, wenn die Elektroden auch nur als *krumme* Flächen, aber in geringer Entfernung voneinander, parallel verlaufen, ist die Charakteristik des einfachen Glühelementes von der Form:

$$i = i_0 \, e^{-\frac{\varepsilon K}{k T}}.^{1})$$

Abweichungen sind nur bei Anwesenheit von positiven Ionen in einem für das Element ungünstigen, in allen übrigen Fällen aber günstigen Sinne beobachtet.

---

1) Aus der Geltung dieser Charakteristik folgt unter anderem auch nachträglich die Berechtigung, thermoelektrische Zusatzspannungen sowie die Thomsonspannungen praktisch vernachlässigen zu dürfen; denn so geringe Spannungen ändern, wie Diagramm 7 zeigt, auch wenn sie gegengeschaltet sind, den Kurzschlußstrom nur unbeträchtlich.

b) Bei höheren Temperaturen wird eine stärkere Abweichung von der normalen Form beobachtet, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß der Typus des einfachen Glühelementes verlassen wird. In diesem Zustand vermag das Element bedeutend mehr elektrische Arbeit zu leisten als bei Geltung der normalen Charakteristik.

C. Die vom Glühelement insgesamt erzeugte elektrische Leistung.

Die gesamte vom Glühelement erzeugte elektrische Leistung L ist gleich dem Produkt aus der zwischen den Elektroden herrschenden Potentialdifferenz V und dem Arbeitsstrom i. Es ist also $L = V \cdot i$.

Die Größe L aber kann leicht aus der Arbeitscharakteristik entnommen werden. (Bei diesen ist K für V geschrieben worden.) So sind in Diagramm 7 zu den für 1000° C. bzw. 2000° C. geltenden Arbeitscharakteristiken die auf i_0 als Einheit bezogenen Leistungskurven $L' = i/i_0 \cdot V$ graphisch ermittelt worden. 1′ ist die zu 1 gehörige, für 1000° C., 2′ die zu 2 gehörige, für 2000° C. geltende Kurve.

Wie man sieht, haben diese Kurven für einen von der Temperatur abhängigen Wert V ein gut ausgeprägtes Maximum. Um diesen Wert V zu ermitteln, haben wir $\partial L'/\partial V = 0$ zu setzen. Nun ist:

$$L' = V \cdot \frac{i}{i_0} = V \cdot e^{-\frac{\varepsilon V}{k T}}$$

und

$$\frac{\partial L'}{\partial V} = e^{-\frac{\varepsilon V}{k T}} - \frac{\varepsilon V}{k T} e^{-\frac{\varepsilon V}{k T}},$$

setze also:

$$\frac{\partial L'}{\partial V} = e^{-\frac{\varepsilon V}{k T}} \left(1 - \frac{\varepsilon V}{k T}\right) = 0.$$

Da hierin der erste Faktor nur 0 werden kann, wenn $V =$ Unendlich wird, so kommt nur der zweite in Betracht. Aus $1 - \varepsilon V/kT = 0$ folgt

$$\frac{\varepsilon V}{k T} = 1; \quad V = \frac{k}{\varepsilon} \cdot T = \frac{1{,}35 \cdot 10^{-16}}{1{,}585 \cdot 10^{-20}} T \text{ (E.M.E.)}$$

oder

$$V = 8{,}52 \cdot 10^{-5} T \text{ (Volt)}. \tag{6}$$

Für $\varepsilon V/kT = 1$ wird aber

(6a) $$i/i_0 = 1/e, \quad \text{also} \quad i = i_0/e.$$

Für das Maximum L'_m von L' ergibt sich so:

$$L'_m = \frac{i}{i_0} \cdot V = \frac{8{,}52}{e} \cdot 10^{-5} T \text{ (Watt)}$$

und die maximale Leistung L_m selbst:

(7a) $$L_m = \frac{i_0}{e} \cdot 8{,}52 \cdot 10^{-5} T = 3{,}15 \cdot 10^{-5} i_0 T \text{ (Watt)}.$$

Es ergeben sich also folgende Sätze:

1. Unter Zugrundelegung der Richardsonschen Arbeitscharakteristik besitzt die gesamte elektrische Leistung $L = i \cdot V$ für denjenigen Wert von V ein Maximum, für den i auf e-ten Teil des Kurzschlußstromes gefallen ist.
2. Der zugehörige Wert V ergibt sich aus der Gleichung
$$V = 8{,}52 \cdot 10^{-5} T \text{ (Volt)}.$$
3. Der Wert der maximalen Leistung selbst ist:
$$L_m = 3{,}15 \cdot 10^{-5} i_0 T \text{ (Watt)}.$$

V ist also proportional der absoluten Temperatur T, L_m dem Produkt $i_0 \cdot T$. So ergibt sich beispielsweise für 1000° C.: $V = 0{,}108$ Volt und $L_m = 0{,}0401 \cdot i_0$ Watt. Für 2000° C.: $V = 0{,}1935$ Volt, $L_m = 0{,}0706 \cdot i_0$ Watt, wie dies auch die Kurven 1′ und 2′ in Diagramm 7 bestätigen.

III. Die Energetik des einfachen Glühelementes.

A. Der thermodynamische Kreisprozeß.

Unsere bisherigen Untersuchungen mußten sich, entsprechend den angewandten Methoden darauf beschränken, die Arbeitsweise des Glühelementes mehr oder weniger phänomenologisch zu beschreiben, ohne schon darüber Aufschluß zu geben, wie und in welchen Beträgen im Glühelement[1]) thermische und elektrische Energie ineinander übergeführt werden. Es wird deshalb Aufgabe einer rein energetischen Betrachtung sein, die bisherigen Überlegungen in dieser Richtung abschließend zu ergänzen.

---

1) Darunter ist, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, das einfache Glühelement zu verstehen.

Wie beim Thermoelement, so ist auch beim Glühelement der *im Raume* sich vollziehende Kreislauf der Elektronen mit einer Reihe von Zustandsänderungen verbunden, deren Gesamtheit als ein *thermodynamischer Kreisprozeß* angesehen werden kann. Sowohl beim Thermoelement als auch beim Glühelement ist jedoch dieser Prozeß nicht völlig rein vorhanden, sondern begleitet von Wärmeleitungs- und Wärmestrahlungsprozessen.

Als solche kommen hier in Betracht:

1. Eine Wärmeleitung, die die emittierten Elektronen selbst durch Abgabe eines Überschusses mittlerer kinetischer Energie von der Glühelektrode nach der Gegenelektrode übermitteln, die wir kurz als die *innere Wärmeleitung* des Elementes bezeichnen wollen. Die pro Zeiteinheit dadurch übertragene Wärmemenge sei Q_i.

2. Die durch die äußere Zuführung von der Glühelektrode aus direkt stattfindende metallische Wärmeleitung. Sie sei als die *äußere Wärmeleitung* des Elementes, der dadurch pro Zeiteinheit bedingte Wärmeverlust mit Q_a bezeichnet.

3. Die durch Wärmestrahlung von der Glühelektrode zur Gegenelektrode direkt übertragene Wärme; der pro Zeiteinheit dadurch bedingte Verlust sei Q_s.

Alle diese drei Formen von Energieübertragung sind irreversibler Natur und entziehen sich als solche der eigentlichen thermodynamischen Behandlung. Wir sehen uns deshalb, wie in der Thomsonschen Theorie der Thermoelektrizität, zur Annahme genötigt, daß diese Prozesse, ohne irgendwie zur Erzeugung elektrischer Energie beizutragen, dem eigentlichen Arbeitsprozeß unabhängig überlagert und deshalb als außerhalb des thermodynamischen Kreisprozesses stattfindend zu betrachten sind.

Nach Abtrennung dieser Sekundärprozesse stellt sich der eigentliche Arbeitsprozeß folgendermaßen dar (vgl. dazu etwa wieder Fig. 5):

1. Ein Quantum (z. B. ein Grammolekül) Elektronen werden bei der absoluten Temperatur T_2 der Glühelektrode *isothermisch* verdampft.

2. Sie gelangen, ohne mit der Umgebung Wärme auszutauschen, d. h. *adiabatisch* zur Gegenelektrode B.

3. Dort werden sie bei der absoluten Temperatur T_1 der Gegenelektrode *isothermisch* „kondensiert".

4. Dann fließen sie durch die äußere Leitungsbahn zur Glühelektrode zurück.

Dieser letztere Übergang ist verbunden mit der durch den Thomsoneffekt bedingten Wärmetönung, erfolgt also an sich nicht adiabatisch. Diese Wärmetönung ist jedoch allgemein gering gegen diejenige der Verdampfung bzw. diejenige der Kondensation. Nehmen wir beispielsweise an, die Zuleitung zur Glühelektrode bestehe aus Platin, und die Temperaturdifferenz an ihren Enden betrage 1000^0, so ergibt sich aus der für Platin bekannten Thomsonwärme, daß das in diesem Temperaturgefälle aufsteigende Elektron auf seinem ganzen Weg von Zimmertemperatur bis zur Glühelektrode ein Wärmemenge $1{,}42 \cdot 10^{-14}$ Erg. absorbiert, d. h. eine Wärmemenge, die weniger als 1 Proz. von derjenigen ausmacht, die mit der Verdampfung bzw. mit der Kondensation des Elektrons verbunden ist ($\Phi = 6{,}9 \cdot 10^{-12}$ Erg.). Ähnliche Verhältnisse würden sich auch bei Verwendung anderer Metalle ergeben. Wir können daher unbedenklich auch die Zustandsänderung 4 als adiabatisch erfolgend betrachten.

Der ganze Kreisprozeß setzt sich dann aus zwei isothermischen und zwei adiabatischen Zustandsänderungen zusammen. *Er stellt also einen einfachen Carnotschen Kreisprozeß dar.* Auf diesen Prozeß ist außer dem ersten Hauptsatz auch der zweite in der bestimmten Form anwendbar, wenn der Prozeß *reversibel*, insbesondere unendlich langsam vor sich geht, d. h. wenn dem Element unendlich wenig Strom entnommen wird. Bei diesem Betriebszustand wird die Klemmenspannung K des Elementes zur elektromotorischen Kraft, die wir mit E bezeichnen wollen. Die dann pro Elektron gewonnene Arbeit ist: $A = \varepsilon E$. Bezeichnen wir nun die der Glühelektrode pro Elektron zugeführte Wärmeenergie mit Q_2, die von der Gegenelektrode pro Elektron aufgenommene mit Q_1, und sind die absoluten Temperaturen von Glühelektrode und Gegenelektrode T_2 und T_1, so gelten die beiden Hauptsätze:

$$\text{I.}\quad A = Q_2 - Q_1$$

$$\text{II.}\quad \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

Daraus ist für A zu folgern:

$$A = Q_2 - Q_1 = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot Q_2 .$$

Um A und dadurch E nach diesen Formeln zu berechnen, haben wir also nur Q_2 und Q_1 zu bestimmen.

Die der Glühelektrode pro Elektron zugeführte Wärmemenge Q_2 ist die *gesamte* latente Verdampfungswärme. Diese setzt sich zusammen aus der inneren latenten Verdampfungswärme, die gleich der Austrittsarbeit ist, also Φ_2 beträgt, und der gegen das Gegenfeld zu leistenden äußeren Arbeit $\varepsilon \cdot E$, die der bei einer materiellen Verdampfung gegen den äußeren Druck zu leistenden Arbeit genau entspricht. Es ist also:

$$Q_2 = \Phi_2 + \varepsilon E .$$

Q_1 aber besteht lediglich aus der auf der Gegenelektrode pro Elektron produzierten „inneren Kondensationswärme" Φ_1. Es ist also: $Q_1 = \Phi_1$.

Da nun, wie festgestellt, Φ nicht merklich von der Temperatur abhängt, so ist $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi$, und es ergeben sich so folgende Gleichungen:

$$Q_2 = \Phi + \varepsilon E;\ Q_1 = \Phi$$

$$\text{I.}\quad A = Q_2 - Q_1 = \varepsilon E$$

$$\text{II.}\quad \frac{\Phi + \varepsilon E}{T_2} - \frac{\Phi}{T_1} = 0$$

und daraus:

$$\varepsilon E = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \cdot \Phi .$$

Diese Formel gestattet uns, in sehr einfacher Weise die elektromotorische Kraft eines einfachen Glühelementes aus der Metallkonstanten Φ des betreffenden Elektrodenmaterials und den absoluten Temperaturen zu bestimmen. Als Beispiel wählen wir das einfache Platinglühelement. Nehmen wir an, die Temperatur der Glühelektrode betrage 1000° C., die der Gegenelektrode, wie etwa bei den Versuchen, 700° C., so ergeben sich: $T_2 = 1273$; $T_1 = 973$; $\Phi = 6{,}90 \cdot 10^{-12}$ Erg; für ε setzen wir: $\varepsilon = 1{,}585 \cdot 10^{-20}$ E.M.E.

Wir erhalten dann für die elektromotorische Kraft

$$E = \frac{300}{973} \cdot \frac{6{,}90 \cdot 10^{-12}}{1{,}585 \cdot 10^{-20}} \cdot 10^{-8}\,(\text{Volt}) = 1{,}35\,(\text{Volt}).$$

Wäre die Gegenelektrode völlig auf Zimmertemperatur zu halten, so wäre $T_1 = 300$ zu setzen und wir erhielten $E = 14{,}6$ Volt

Während also die auf der Maxwellschen Verteilung beruhende Richardsonsche Charakteristik:

$$i = i_0 e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$$

unendlich hohe Aufladepotentiale möglich erscheinen ließ, ergibt die thermodynamische Behandlung nur bestimmte, von den Temperaturen und der Materialgröße Φ abhängige, endliche Werte. Der Widerspruch erklärt sich dadurch, daß damals von einen Gegenelektronenemission der Gegenelektrode abgesehen war. Die thermodynamische Betrachtungsweise aber ordnet auch der kühleren Gegenelektrode, selbst wenn sie sich auf Zimmertemperatur befindet, einen bestimmten, wenn auch sehr geringen, Elektronendampfdruck zu. Der von der Glühelektrode ausgehende Elektronenstrom braucht daher nicht bis auf 0, sondern nur so weit zurück zu sinken, bis er dem Betrage des geringen von der Gegenelektrode ausgehenden Stromes gleich geworden ist, um den resultierenden glühelektrischen Strom 0 werden zu lassen. Dies wird aber auch nach der Richardsonschen Geschwindigkeitsverteilung schon bei einer endlichen Spannung erreicht.

Wenn nun auch, wie früher schon besprochen, diese thermodynamisch mögliche Potentialdifferenz E nicht beobachtet werden kann, so vermittelt doch andererseits die thermodynamische Betrachtung ein Verständnis dafür, wie es kommt, daß man von einem Glühelement viel höhere Klemmenspannungen erhalten muß, als beispielsweise von einem Thermoelement, da diesem letzteren, wie die Thomsonsche Theorie zeigt, ein wesentlich anderer als der hier besprochene Elektronenkreisprozeß zugrunde liegt.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich schließlich noch folgende Nutzeffektsbetrachtung. Da der im Glühelement stattfindende Arbeitsprozeß ein einfacher Carnotscher Kreisprozeß ist, so ist der *ideale thermodynamische Nutzeffekt* N_0, wie bei diesem, aufzufassen als das Verhältnis der gewonnenen Arbeit zu der dem höheren Temperaturniveau zugeführten Wärmemenge, d. h. es ist auch für das Glühelement:

$$N_0 = \frac{A}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

N_0 ist also unabhängig vom Material, allein bestimmt durch die absoluten Temperaturen der beiden Elektroden.

B. Der gesamte Umsetzungsprozeß mit Berücksichtigung der Wärmeleitung und Wärmestrahlung.

Der aus der thermodynamischen Betrachtung sich ergebende Nutzeffekt besitzt jedoch lediglich ideelles Interesse. Zur Diskussion der Frage, inwieweit der im Glühelement stattfindende Umsetzungsprozeß von Wärmeenergie in elektrische Energie auch *ökonomisch* verläuft, ist es vor allem nötig, die genannten, durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung bedingten Energieverluste einzeln zu berechnen und insbesondere diejenigen Bedingungen aufzusuchen, unter denen der praktische Nutzeffekt möglichst groß wird. Die ausführliche Wiedergabe dieser Untersuchung mit den einzelnen Berechnungen und abzweigenden Überlegungen würde jedoch zu weit führen. Wir möchten uns daher darauf beschränken, nur den Gedankengang selbst kurz zu skizzieren.

1. Definition des praktischen Nutzeffektes.

Als praktischen Nutzeffekt werden wir das Verhältnis der äußeren Nutzleistung L_a zu der gesamten, dem Apparat pro Zeiteinheit zugeführten Wärmemenge Q betrachten müssen. Es ist also: $N = L_a/Q$.

2. Die äufsere Leistung L_a.

Die äußere Nutzleistung L_a ist, wenn wieder mit K die Klemmenspannung bezeichnet wird, $L_a = K \cdot i$. Sie war bei unseren bisherigen Untersuchungen, da wegen Vernachlässigung des Widerstandes der Zuleitungen $K = V$ (V = Elektrodenspannung) gesetzt werden konnte, gleich der gesamten Leistung: $L = i \cdot V$. Diese Voraussetzung läßt sich jedoch im folgenden nicht mehr beibehalten. Wir müssen damit rechnen, daß die Zuleitungen einen gewissen nicht zu vernachlässigenden Widerstand besitzen, den wir als den inneren Widerstand des Elementes ansehen können. Dieser sei w_i; der auf ihm stattfindende Spannungsabfall werde V_i, der zugehörige Leistungsverbrauch L_i genannt. Dann ist $L = L_i + L_a$, wobei $L_i = i \cdot V_i = i^2 \cdot w_i$ ist. So wird: $L_a = L - L_i = i \cdot (V - V_i)$.

3. Die gesamte dem Element zugeführte Wärmemenge.

Die gesamte dem Element pro Zeiteinheit zugeführte Wärmeenergie Q besteht außer der zur Erhaltung des eigentlichen thermodynamischen Kreisprozesses zugeführten Wärme-

menge, die wir mit Q_t bezeichnen wollen, aus den schon vermerkten Wärmeverlusten durch innere und äußere Wärmeleitung und Wärmestrahlung. Es ist also:

$$Q = Q_t + Q_i + Q_a + Q_s \ .$$

a) Die für den thermodynamischen Kreisprozeß aufzuwendende Wärmemenge Q_t.

Von den vier die gesamte Wärmemenge Q ausmachenden Beträgen ist uns Q_t bereits gegeben. Sie beträgt pro Elektron: $\Phi + \varepsilon V$. Für den ganzen Arbeitsstrom, bestehend aus $z = i/\varepsilon$ Elektronen, ergibt sich also: $Q_t = i/\varepsilon\,(\Phi + \varepsilon V)$ oder, wenn $\Phi/\varepsilon = \varphi$ gesetzt wird, wobei φ die in der Oberfläche des Metalles zu überwindende Potentialdifferenz bedeutet:

$$Q_t = i\,(\varphi + V) \ .$$

b) Berechnung der inneren Wärmeleitung Q_i.

Zur Berechnung von Q_i ist zunächst die mittlere kinetische Energie der an der Glühelektrode austretenden Elektronen zu bilden. Sie beträgt (in Übereinstimmung mit den Rechnungen Richardsons) $2\,k \cdot T_2$ (wobei $k = 1{,}35 \cdot 10^{-16}$ Erg.). (Diese unter den *austretenden* Elektronen abgezählte mittlere kinetische Energie ist nämlich nicht gleich derjenigen, die man unter den räumlich innerhalb des Metalles versammelten Elektronen abzählt, sondern $^4/_3$ mal so groß.)

Bei Berücksichtigung der unter den austretenden Elektronen herrschenden Richardsonschen Geschwindigkeitsverteilung zeigt es sich nun, daß wenn sich diese Elektronenschar im Gegenfeld gegen die negativ geladene Gegenelektrode vorwärts schiebt, zwar jedes *einzelne* Elektron an Energie verliert, aber wegen des ständigen Ausscheidens der kinetisch „weniger tüchtigen" Elektronen doch stets unter den weiterfliegenden dieselbe relative Geschwindigkeitsverteilung herrscht, wie sie unter den eben die Glühelektrode verlassenden Elektronen gemessen wird.

Daher ist auch die mittlere kinetische Energie, abgezählt unter den in die Gegenelektrode eintretenden Elektronen ebenfalls $= 2\,k \cdot T_2$. Sie verlassen nun, wenn sich im Innern des Metalles die Elektronen ebenfalls wie ein ideales Gas verhalten, die andere Seite der Gegenelektrode, wie die entsprechende Rechnung zeigt, mit der durch die Temperatur T_1

der Gegenelektrode bestimmten kinetischen Energie $2k \cdot T_1$. Sie lassen also in der Gegenelektrode pro Elektron einen Energiebetrag $2k \cdot (T_2 - T_1)$, den sie jedesmal beim Zurückströmen im Temperaturanstieg zur Glühelektrode (auf Kosten der Energie der Glühelektrode) wieder zurückgewinnen. Diese Energieabgabe ist wesentlich von der Art der durch die Elektronen innerhalb eines Metalles vermittelten *Wärmeleitung*, und vermag, wie die ganze Betrachtung lehrt, in keiner Weise zur Erzeugung elektrischer Energie beizutragen. Sie ist andererseits nur dann vorhanden, wenn durch das Element ein Strom fließt. Ist dieser i, d. h. fließen pro Zeiteinheit $Z = i/\varepsilon$ Elektronen, so ist der pro Zeiteinheit durch diese Stromelektronen selbst vermittelte Energieaustausch:

$$Q_i = 2i \cdot \frac{k}{\varepsilon} \cdot (T_2 - T_1) .$$

Rechnet man i in Amper, so wird:

$$Q_i = 1{,}7 \cdot 10^3 \cdot i \cdot (T_2 - T_1) \text{ Erg.} = 1{,}7 \cdot 10^{-4} i \, (T_2 - T_1) \text{ Watt.}$$

c) Berechnung der äußeren Wärmeleitung Q_a.

Nehmen wir an, die Gegenelektrode befinde sich auf der Temperatur der Umgebung, so findet eine äußere Wärmeleitung nur längs der von der Glühelektrode nach außen führenden Zuleitung statt. Unter diesen Voraussetzungen kann gleichzeitig der elektrische Widerstand der Zuleitung zur Gegenelektrode beliebig klein gemacht werden, so daß der innere Widerstand w_i des Elementes lediglich auf die Zuleitung der Glühelektrode entfällt. Wählt man diesen Widerstand groß, so wird der größte Teil der Gesamtleistung des Elementes innerhalb des Elementes verbraucht, und die äußere Leistung L_a wird klein. Wählt man w_i dagegen klein, so besitzt die Zuleitung wegen des Wiedemann-Franzschen Gesetzes auch hohes Wärmeleitvermögen. Es wird also Q_a unverhältnismäßig groß. In beiden Fällen wird der Nutzeffekt klein. Es gibt daher einen Wert w_i, für den der Nutzeffekt ein Maximum wird. Welches dieser Wert ist, kann jedoch erst nach Zusammensetzung der ganzen Formel, und auch dann nur von Fall zu Fall, berechnet werden.

Für einen bestimmten Widerstand w_i ergibt sich (bei

Berücksichtigung der Änderung des Leitverhältnisses mit der Temperatur);

$$Q_a = 0{,}12 \cdot \frac{1}{w_i}(T_2^2 - T_1^2) \cdot 10^{-7} \text{(Watt)}$$

oder

$$Q_a = 0{,}12 \frac{i}{V_i} \cdot (T_2^2 - T_1^2) \cdot 10^{-7} \text{(Watt)}$$

wobei i in Amper, V_i in Volt auszudrücken ist.

d) Berechnung des Strahlungsverlustes Q_s.

Werden beide Elektroden als absolut schwarz angesehen und beträgt die Fläche der Glühelektrode f qcm, so ist die von der Glühelektrode an die Gegenelektrode pro Zeiteinheit abgegebene Strahlungsenergie:

$$Q_s = f \cdot 5 \cdot 10^{-12} \cdot (T_2^4 - T_1^4) \text{ (Watt).}$$

Besitzen dagegen beide Elektroden *sehr gut* spiegelnde Oberflächen, so beträgt der Strahlungsverlust nur etwa $^1/_{10}$ dieses Wertes. Wir wollen solche Elektroden voraussetzen und daher schreiben:

$$Q_s = 0{,}5 \cdot f \cdot 10^{-12}(T_2^4 - T_1^4) \text{ (Watt).}$$

e) Zusammenstellung.

Es ergibt sich so folgende Zusammenstellung. Der gesamte praktische Nutzeffekt ist:

$$N = \frac{L_a}{Q} = \frac{L - L_i}{Q_t + Q_i + Q_a + Q_s}.$$

Dabei sind: $L = i \cdot V$, $L_i = i \cdot V_i$,

$$Q_t = i \cdot (\varphi + V),$$
$$Q_i = 1{,}7 \cdot 10^{-4} \cdot i \cdot (T_2 - T_1) \text{ Watt},$$
$$Q_a = 0{,}12 \cdot 10^{-7} \cdot i/V_i \cdot (T_2^2 - T_1^2) \text{ Watt},$$
$$Q_s = 0{,}5 \cdot f \cdot 10^{-12} \cdot (T_2^4 - T_1^4) \text{ Watt}.$$

f) Größenordnung des praktischen Nutzeffektes.

Dieser gesamte praktische Nutzeffekt N ist wegen des alles überwiegenden Strahlungsverlustes außerordentlich gering. Im Falle des Platinglühelementes betrug beispielsweise die maximale Leistung, die dem Element bei 1000° C. und

23 qcm Glühfläche entzogen werden konnte, etwa $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ Watt; die gesamte dem Element zugeführte Heizenergie aber betrug 150 Watt, wovon etwa 100 durch die Glühelektrode selbst ausgestrahlt wurden. Es ist also in diesem Fall $N = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$. Dieser Nutzeffekt würde allerdings für höhere Temperaturen erheblich größer werden, da die glühelektrische Emission bedeutend stärker ansteigt als die Strahlung. Es gibt daher stets, wenn nicht gerade die andere Konstante A besonders klein ist, eine Temperatur, für die der Energieaufwand für die Elektronenverdampfung den Strahlungsverlust einholt. Diese liegt jedoch allgemein sehr hoch, für Platin beispielsweise zwischen 5000 und 6000°, für andere Stoffe allerdings tiefer; in allen Fällen jedoch *weit über dem Schmelzpunkt* (für Natrium beispielsweise bei Benutzung der in Tab. XII gegebenen Werte A_s und Φ_s etwa bei 1000° C.)

C. Der ohne Berücksichtigung des Strahlungsverlustes sich ergebende Nutzeffekt.

Wie man sieht, wird die Einzeldiskussion der für den praktischen Nutzeffekt gewonnenen Formel wegen des hohen Strahlungsverlustes an sich gegenstandslos. Wenn es nun auch als praktisch aussichtslos gelten muß, den Strahlungsverlust zu beseitigen, so ist doch unverkennbar, daß die Strahlung eine die glühelektrischen Vorgänge lediglich *begleitende* Erscheinung darstellt, die *prinzipiell* jedenfalls viel weniger innig mit der glühelektrischen Umsetzung verkettet ist als etwa die durch den Betriebszustand des Elementes direkt vorgeschriebenen Werte für die äußere und innere Wärmeleitung. *Wir wollen deshalb untersuchen, welchen Nutzeffekt das Element geben würde, wenn wir von dem Strahlungsverlust völlig absehen könnten.* Diesen prinzipiellen Nutzeffekt wollen wir mit N_1 bezeichnen. Wir erhalten dann:

$$N_1 = \frac{L_a}{Q_t + Q_i + Q_a} = \frac{L - L_i}{Q_t + Q_i + Q_a}$$

oder nach Einsetzen der für L_a, Q_t, Q_i, Q_a erhaltenen Werte:

$$N_1 = \frac{i(V - V_i)}{i(\varphi + V) + 1{,}7 \cdot 10^{-4} i(T_2 - T_1) + 0{,}12 \cdot 10^{-7} \frac{i}{V_i}(T_2^2 - T_1^2)}$$

oder schließlich:

$$(1) \qquad N_1 = \frac{V - V_i}{\varphi + V + 1{,}7 \cdot 10^{-4}(T_2 - T_1) + \frac{0{,}12}{V_i} \cdot 10^{-7}(T_2^2 - T_1^2)}$$

In dieser Formel fällt zwar die Stromstärke i heraus; N_1 hängt nur insofern, als V eine Funktion von i ist, selbst indirekt von i ab; es verbleiben aber nicht weniger als fünf Größen variabel, nämlich: φ, T_2, T_1, V und V_i. Eine allgemeine Diskussion würde sich entsprechend weit verzweigen. Wir beschränken uns deshalb auf den Fall, daß ein bestimmtes Glühelement mit bestimmten Temperaturen vorliege, so daß die Variablen φ, T_2 und T_1 festgelegt sind. Setzen wir dann zur Vereinfachung:

$$(2) \quad c_1 = \varphi + 1{,}7 \cdot 10^{-4}(T_2 - T_1); \; c_2 = 0{,}12 \cdot 10^{-7}(T_2^2 - T_1^2),$$

so sind c_1 und c_2 als Konstante zu betrachten. N_1 wird dann eine Funktion von V und V_i allein, die wir schreiben können:

$$(3) \qquad N_1 = \frac{V - V_i}{c_1 + V + \frac{c_2}{V_i}}.$$

Diese Funktion hat, wenn man V_i allein als veränderlich betrachtet, für einen bestimmten Wert V_i, d. h. für einen bestimmten Widerstand w_i der Zuleitung zur Glühelektrode, ein Maximum. *Wir verfügen nun über V_i so, daß N_1 diesen Maximalwert annimmt.* Dieser Wert $\bar{V}_i$ ist selbst eine Funktion von V und den festen Größen c_1 und c_2, und dadurch von φ, T_2 und T_1. Führt man die Rechnung aus, so ergibt sich:

$$(4) \qquad \bar{V}_i = \frac{-2c_2 + \sqrt{4c_2^2 + (V + c_1) V \cdot c_2}}{V + c_1}.$$

Setzt man den Wert $\bar{V}_i$ in die Nutzeffektsformel (3) ein, so wird

$$(5) \qquad N_1 = \frac{V - \bar{V}_i}{c_1 + V + \frac{c^2}{\bar{V}_i}},$$

also für ein fest vorgegebenes Element von bestimmten Temperaturen, lediglich eine Funktion von V.

Wie die Dinge sich dann gestalten, soll an dem Beispiel des Platinelementes gezeigt werden. Es seien die Temperaturen der Glühelektrode und der Gegenelektrode 1027 ° C. bzw. 27 ° C., dann ist:

$$\Phi = 6{,}90 \cdot 10^{-12} \text{ (Erg.)}$$

und

$$\varphi = \frac{\Phi}{\varepsilon} = \frac{6{,}90}{1{,}585} \cdot 10^{+8} = 4{,}35 \cdot 10^{+8} \text{ (E.M.E.)}$$

also:

$$\varphi = 4{,}35 \text{ Volt}; \quad T_2 = 1300; \quad T_1 = 300.$$

Und es ergeben sich:

$$c_1 = 4{,}5, \quad c_2 = 2 \cdot 10^{-2}.$$

Auf Grund dieser Werte T_1 und T_2 ordnet die Formel (4) jedem Wert V einen bestimmten günstigsten Wert $\bar{V}_i$ zu. Wir erhalten so für die hauptsächlich in Betracht kommenden Spannungen V folgende Werte von $\bar{V}_i$ bzw. des Verhältnisses $\bar{V}_i/V$ (vgl. Tab. XVI).

Tabelle XVI.

V	$\bar{V}_i$	$\bar{V}_i/V$
0,1	0,0143	0,143
0,2	0,021	0,105
0,3	0,028	0,093
0,4	0,033	0,0825
0,5	0,0374	0,075
1,0	0,053	0,053
2,0	0,0725	0,036
4,0	0,092	0,023

Tabelle XVII.

V	N_1
0,1	1,25%
0,2	3,2 %
0,3	4,9 %
0,4	6,7 %
0,5	8,4 %
1,0	16,1 %
2,0	28,6 %
4,0	43,0 %

Setzen wir schließlich noch c_1 und c_2 in die Nutzeffektsformel (5) selbst ein, so ergibt sich bei Verwendung der durch Tab. XVI gegebenen Werte von $\bar{V}_i$ für N_1 als Funktion von V die Tab. XVII.

Der nach Vernachlässigung des Strahlungsverlustes sich ergebende Nutzeffekt N_1 ist also um so größer, unter je höherer Elektrodenspannung V das Element arbeitet, und erreicht für höhere Spannungen recht beträchtliche Werte.

Schluß.

Wir kommen so zu folgendem Ergebnis: Der gesamte praktische Nutzeffekt des einfachen Glühelementes ist, wenn man als Elektrodenmaterial Platin und ähnliche Stoffe verwendet, wegen der gegen den Strahlungsverlust kleinen Elektronenemission sehr gering. Diesen Strahlungsverlust bei ge-

gebener Emissionsstärke im Verhältnis zu dieser so weitgehend zurückzudrängen, ist nicht möglich. Der praktische Nutzeffekt würde daher nur dadurch gesteigert werden können, daß man als Elektrodenmaterial einen Stoff wählt, der *bei genügend hohem Schmelzpunkt* eine gegen Platin außerordentlich starke Elektronenemission aufzuweisen hätte. Unter den bisher untersuchten Stoffen gibt es keinen dieser Art (vgl. Tab. XII). Darüber hinaus aber machen es theoretische Überlegungen wahrscheinlich, daß zwischen Elektronenemission und chemischer Natur eines Stoffes ein naturgesetzlicher Zusammenhang derart besteht, daß die für stärkere Emissionsfähigkeit in erster Linie wichtige kleine Austrittsarbeit Φ gerade nur bei solchen Stoffen angetroffen wird, die bei großem Atomvolumen niederen Schmelzpunkt besitzen. Es gibt also unter den chemischen Elementen keinen für unseren Zweck geeigneten Stoff. Nicht ganz aussichtslos aber erscheint es, einen solchen Stoff durch Beeinflussung seiner Oberfläche künstlich zu präparieren. Würde es auf diese Weise gelingen, bei gleichbleibender Konstante A die Konstante Φ nur etwa auf $^1/_3$ des Platinwertes herunterzudrücken, so wäre damit ein Stoff von der geforderten hohen Elektronenemission geschaffen. Damit wäre aber das technische Problem ebenfalls gelöst. *Denn innerhalb der nach Vernachlässigung des Strahlungsverlustes übrigbleibenden Naturgesetzlichkeit sind, wie gezeigt wurde, ökonomisch arbeitende Glühelemente durchaus möglich.*

Die vorliegende Arbeit ist im Institut für angewandte Elektrizität in Göttingen angefertigt worden. Dem Leiter des Institutes, Herrn Prof. Dr. H. Th. Simon bin ich für die Anregung gerade zu dieser Arbeit, die mich trotz mannigfacher Schwierigkeiten in dauerndem Interesse hielt, sowie für ihre Förderung mit allen Mitteln des Institutes, zu hohem Dank verpflichtet. Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß die experimentelle Durchführung der Untersuchungen zum großen Teil dem weitgehenden und verständnisvollen Entgegenkommen der bekannten Firma W. C. Heraeus zu verdanken ist.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Schlichter, wurde am 9. Dezember 1886 zu Ettlingen in Baden als Sohn des Kaufmanns Friedrich Schlichter † geboren. Ich besuchte in Freiburg i. Baden das Bertholdsgymnasium, das ich 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach Ableistung meines Einjährigenjahres ebendaselbst und nach einem zweisemestrigen Hochschulstudium in Darmstadt, wandte ich mich zum Studium von Mathematik und Physik nach Göttingen, wo ich, abgesehen von zwei Semestern in Freiburg, während meiner ganzen folgenden Studienzeit verblieb. Vom 15. April 1914 an bis zum Kriegsausbruch war ich Assistent bei Herrn Prof. Dr. Diesselhorst am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Braunschweig.

Ich besuchte in Göttingen die Vorlesungen und Übungen folgender Herren: Bestelmeyer, Born, Hilbert, Klein, Landau, Minkowski, Prandtl, Riecke, Runge, H. Th. Simon, Töplitz, Voigt, Wallach, Wiechert.

In Darmstadt war es die Vorlesung des Herrn Prof. Schering über Experimentalphysik, der ich besonders gedenken möchte.

Allen meinen Lehrern bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.